АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXIV

ВЫПУСК 5 МАЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора: С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 5

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В ОДНОТИПНЫХ РЕАКЦИЯХ

В. А. Киреев

Число химических соединений, применяемых в различных отраслях одного хозяйства, в настоящее время так быстро возрастает, что экспе-ентальное определение их термодинамических свойств не может по-зать за потребностью в соответствующих данных. Поэтому все большее нение приобретают такие методы определения равновесий, которые, ользуя аналогию в химических свойствах сходных веществ, дают воз-ность определять равновесия в интересующей реакции расчетным ем на основе данных о равновесии в другой реакции, аналогичной рвой. Точность результатов, получаемых при таких расчетах, большей тью не уступает точности обычных экспериментальных определений. во много раз расширяет возможность использования имеющегося да данных, а также делает более доступным определение равновесия рудных для эксперимента условиях, например при очень высоких пературах.

Из различного вида методов сопоставления и определения химических новесий в однотипных реакциях здесь будут рассмотрены три терма-амических метода, различающиеся по исходным допущениям.

Сопоставление двух реакций при одинаковых температурах

Первый метод основан на использовании выведенного автором уравнения, связывающего константы равновесия K_X и K_Y любых х реакций или процессов X и Y при одинаковой температуре, их тепло-эффекты (изменения энтальпии) ΔH_X° и ΔH_Y° и изменения энтропии и S_Y° в стандартных условиях при тех же температурах в форме:

$$\ln K_Y = \frac{\Delta H_Y^\circ}{\Delta H_X^\circ} \ln K_X + \frac{1}{R}\left(\Delta S_Y^\circ - \frac{\Delta H_Y^\circ}{\Delta H_X^\circ}\,\Delta S_X^\circ\right). \qquad (1)$$

При выражении константы равновесия через активности это уравнение ается вполне строгим термодинамическим соотношением и относится обым химическим реакциям неорганическим и органическим, гомоген-и гетерогенным и к любым фазовым равновесиям — в процессах ис-ения и пр.

Основой сопоставления для неорганических веществ служит, как обыч-периодическая система элементов Д. И. Менделеева, а для органиче-к — гомологические ряды. Сопоставление термодинамических свойств ганических веществ и термодинамических параметров неорганиче-к реакций можно производить на основе понятия об однотипных со-лениях и однотипных реакциях и о различной степени однотипности их. отипными мы будем называть [2] такие вещества, которые обладают логичными формулами и различаются лишь элементами, принадлежа-и к одной подгруппе периодической системы и находящимися к тому в одинаковых валентных состояниях (например, сульфаты щелочных

металлов). Менее однотипными обычно являются аналогичные соед ния элементов, принадлежащих к различным подгруппам. (Опреде ная степень подобия относится лишь к данному валентному состоя элементов.) Еще менее однотипными могут быть аналогичные соедине элементов разных групп ($PbSO_4$ и $FeSO_4$). Однако, например, оки типа $Э_2O_3$ элементов от Sc до Fe, принадлежащих к одному ряду пери ческой системы, обладают еще отчетливой однотипностью.

Однотипными реакциями были названы такие две реакции, в кото каждому компоненту одной соответствует однотипный с ним компон другой реакции, находящийся к т же в одинаковом с ним агрегат состоянии.

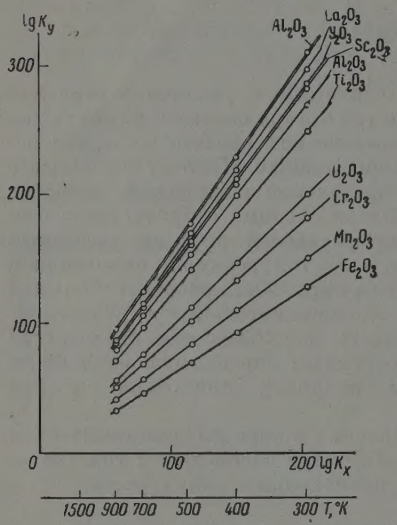


Рис. 1. Сопоставление констант равновесия в реакциях образования Al_2O_3, Sc_2O_3, Y_2O_3, La_2O_3, Ac_2O_3, Ti_2O_3, Cr_2O_3, Mn_2O_3, Fe_2O_3 и V_2O_3 из простых веществ при 298, 400, 500, 700 и 900° К

Для органических соедине однотипными в соответствии с а следует считать, например, этилг гениды, и однотипными реакциям аналогичные реакции их. Однако ряду с такими реакциями расс риваемые соотношения в той иной степени являются применим и к аналогичным реакциям раз ных членов одного гомологичес ряда [3], лучше — для гомоло обладающих сходным строен например нормальных 1-алкенов, определенной степени также и гомологов, обладающих различ строением. Первые члены каж ряда показывают более значител отклонения. Мы будем и анало ные реакции различных членов ного гомологического ряда, обла щих сходным строением, назы здесь тоже однотипными.

Для однотипных реакций отн ние тепловых эффектов при один вой температуре большей час очень слабо изменяется с температурой, и допущение о его независим от температуры не уменьшает существенно точности уравнения (1). тором [1] было показано также, что при таком допущении для однотип реакций выражение в скобках в правой части уравнения (1) тоже л слабо изменяется с температурой и может быть принято постоянным. этих допущениях уравнение (1) сводится к линейной зависим lg K_Y от lg K_X:

$$\lg K_Y = \alpha \lg K_X + \beta,$$

где

$$\alpha = \frac{\Delta H_Y^\circ}{\Delta H_X^\circ} \quad \text{и} \quad \beta = \frac{1}{2{,}303\,R}\left(\Delta S_Y^\circ - \frac{\Delta H_Y^\circ}{\Delta H_X^\circ}\,\Delta S_X^\circ\right).$$

На рис. 1 показаны соотношения между lg K_Y в реакциях образов Al_2O_3, Sc_2O_3, Y_2O_3, La_2O_3, Ac_2O_3, Ti_2O_3, Cr_2O_3, Mn_2O_3 и Fe_2O_3 из про веществ и lgK_X аналогичной реакции образования V_2O_3 при 298, 400, 700 и 900°К по данным [4]. На рисунке видны и линейный характер висимости (прямые проведены по крайним точкам) и закономерное ра ложение прямых, отражающее положение этих элементов в периодичес системе (серия прямых Sc, Y, La, Ac и серия Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe).

При аналитической форме применения уравнения (2), которая пред-
нтительнее при необходимости получения результатов более высокой
ности, параметры α и β могут быть определены: 1) по известным зна-
ниям ΔH° и ΔS° обеих реакций при одной какой-нибудь температуре,
частности, при 25° С; 2) по известным значениям K_Y и ΔH°_Y, или K_Y
ΔS°_Y для одной какой-нибудь температуры (и соответствующим пара-
трам реакции X) и 3) по известным значениям K_Y и K_X для двух тем-
ратур*.

Точность получаемых результатов зависит от степени однотипности
авниваемых реакций и, конечно, от точности исходных данных. Впрочем,
и не очень высоком требовании к точности результатов уравнение (2)
жно применять и к реакциям не вполне однотипным.

Основным ограничением служит условие, чтобы ΔH°_X в рассматривае-
м температурном интервале не принимало очень малых значений и не
меняло знака, так как при прохож-
нии ΔH°_X через нуль α обращается
бесконечность. Конечно, и для ΔH°_Y
о является существенным.

Уравнение (2) может применяться
к в аналитической, так и в графи-
ской форме — в прямоугольной
стеме координат или в номограммах
параллельными шкалами, подобно
му как это было описано автором
, 7] для аналогичного уравнения,
изывающего давления насыщенного
ра двух сходных жидкостей при
инаковой температуре. В этой ста-
е рассмотрение ограничено в основ-
м только аналитическими формами.

Таблица 1

Реакция гидрогенизации этилбензола в этилциклогексан

T, °К	$\lg K_Y$ рассчит. по	
	толуолу	лит. данн. [8]
400	6,92	6,89
600	—2,20	—2,21
800	—6,81	—6,85
1000	—9,58	—9,60
1200	—11,39	—11,42
1400	—12,64	—12,68
1500	—13,13	—13,17

Если зависимость K_X от температуры известна в аналитической форме
$K_X = f(T)$, то уравнение (2) дает возможность и температурную зави-
мость K_Y выразить аналогичным соотношением $\lg K_Y = \alpha f(T) + \beta$.

Ниже приводятся результаты применения уравнения (2) для расчета
вновесия в химических реакциях различного вида, органических и неор-
нических, для исходных данных разного характера, для гомогенных
зовых реакций и для реакций гетерогенных как для случаев высокой
пени подобия сравниваемых веществ, так и более приближенные рас-
ты.

В табл.1 приведены результаты расчета равновесия в реакции Y гидро-
низации этилбензола в этилциклогексан при разных температурах
основе данных о свойствах этих веществ при 25° С и о равновесии
аналогичной реакции X гидрогенизации толуола в метилциклогексан

* Возможность применения подобного уравнения для расчета равновесия в которых видах химических реакций была описана ранее автором [1,5] и в работе Исходя из уравнений изобары двух сравниваемых реакций для условий одина-ых температур, можно получить соотношение

$$d \ln K_Y = \frac{\Delta H_Y}{\Delta H_X} d \ln K_X. \qquad (4)$$

Относя его к двум однотипным реакциям (или к другим двум реакциям, в орых тепловые эффекты при разных температурах можно принять пропорцио-льными между собой) и, принимая $Q = \Delta H_Y / \Delta H_X$ не зависящим от температуры. жно получить уравнение

$$\lg K_Y = Q \lg K_X + C, \qquad (5)$$

логичное уравнению (2), где C — постоянная интегрирования, деленная на 2,303.

при разных температурах. Этот пример относится к малоблагоприят условиям применения уравнения (2), так как расчет проводился по одн из первых членов гомологического ряда.

Для иллюстрации приводится пример расчета для одной из температур (700 Пользуясь значениями, рекомендуемыми в работах [8], принимаем для ΔH°_0 S°_{298} этих веществ в состоянии идеального газа при 25° С следующие значения с ветственно (в *ккал / моль* и *кал / град·моль*): толуол (11,950; 76,42), этилбензол (7, 86,15); метилциклогексан (—36,99; 82,06) и этилциклогексан (—41,05; 91,44). От $\Delta H^\circ_X = -48{,}94$, $\Delta H^\circ_Y = -48{,}17$, $\Delta S^\circ_X = -87{,}99$, $\Delta S^\circ_Y = -88{,}34$ и $\alpha = 0{,}9843$, $= -0{,}378$.

Для реакции гидрогенизации толуола в метилциклогексан при 700° К по дан тех же работ можно определить $\lg K_X = -4{,}527$. Отсюда по уравнению (2) п чаем $\lg K_Y = -4{,}84$, а прямой расчет по данным тех же работ, относящимся посредственно к этилбензолу и этилциклогексану, приводит к значению $\lg K$ $= -4{,}86$.

В табл. 2 сопоставлены результаты расчета равновесия в реакц диссоциации газообразных SrO, BaO и MgO на одноатомные пары мета и атомарный кислород при различных температурах (все вещества в стоянии идеального газа в стандартных условиях). Расчет производи

Таблица

Термическая диссоциация газообразных CaO, SrO, BaO и MgO на свободные ат

T, °К	CaO	SrO		BaO		MgO	
	$-\lg K_Y$ рассчит. по данн. В.Г.Р. [9]	$-\lg K_Y$ рассчит. по		$-\lg K_Y$ рассчит. по		$-\lg K_Y$ рассчит.	
		CaO	данн. [9]	CaO	данн. [9]	CaO	данн. [
500	45,5200	43,88	43,88	54,44	54,37	39,45	39,0
1000	20,0759	19,28	19,28	24,51	24,51	16,83	16,8
1500	11,5510	11,03	11,04	14,49	14,52	9,52	9,4
2000	7,2711	6,89	6,90	9,45	9,50	5,67	5,7
2500	4,6940	4,40	4,41	6,42	6,45	3,47	3,5
3000	2,5997	2,74	2,74	4,40	4,38	1,93	2,0
3500	1,7312	1,54	1,54	2,94	2,87	0,85	1,0
α	—	0,9667		1,1760		0,8711	
β	—	—0,1355		+0,9039		—0,6591	

по данным для аналогичной реакции диссоциации CaO и термодинам ским свойствам этих веществ при 25° С, рекомендуемым в работе И. В. В Л. В. Гурвича и Н. П. Ртищевой [9]. Результаты сопоставлены со зн ниями $\lg K_Y$, рекомендуемыми в той же работе. Согласие следует призн очень хорошим, особенно если учесть, что расчет химических сво веществ при высоких температурах вплоть до 3500° К произведен на нове данных о свойствах их при 25° С. При расчете по окиси кал наиболее хорошее согласие получается для окиси стронция и наимен для окиси магния.

В табл. 3 приведены результаты расчета констант равновесия в р циях термической диссоциации DBr и TBr на двухатомные молекулы стых веществ при разных температурах, произведенные по данным 298,16 и 600° К для этих реакций и константам равновесия при раз температурах в аналогичной реакции термической диссоциации H Расчет производился по данным разных авторов, приведенным в [10

При расчете по веществам менее однотипным результаты получак соответственно менее точными. Так, например, расчет по первым чле

Таблица 3

Термическая диссоциация HBr, DBr и TBr на двухатомные молекулы простых веществ

T °K	HBr —	DBr		TBr	
	$-\lg K_X$	$-\lg K_Y$		$-\lg K_Y$	
	лит. [10]	рассч.	лит. [10]	рассч.	лит. [10]
400	7,161	7,191	7,187	7,312	7,310
800	3,794	3,775	3,782	3,819	3,835
1000	3,107	3,078	3,094	3,106	3,130
1200	2,648	—	—	2,639	2,663
1400	2,318	—	—	2,286	2,330
α	—	1,0147		1,0376	
β	—	—0,075		—0,1183	

мологического ряда дает обычно несколько большие расхождения с опытми данным, но зато для первых членов в литературе имеется больше годных данных для расчета, и часто они бывают выше по точности. табл. 4 приведены результаты расчета равновесия в реакции гидрогезации некоторых алкилбензолов в соответствующие алкилциклогексы при 700° К, произведенного по данным, рассчитанным по [8] для алогичной реакции гидрогенизации бензола. В этом случае расхожде- я возрастают до 0,08, против при- рно 0,02—0,03 при расчете не по вому члену ряда.

Таблица 4

Реакции гидрогенизации *н*-алкилбензолов в алкилциклогексаны при 700°К

Алкилбензол	$\lg K_Y$, рассчит. по	
	C_6H_6	лит. данн. [8]
$C_6H_5 \cdot CH_3$	—4,63	—4,53
$C_6H_5 \cdot C_2H_5$	—4,94	—4,86
$C_6H_5 \cdot C_3H_7$	—5,17	—5,11
$C_6H_5 \cdot C_4H_9$	—5,32	—5,23
$C_6H_5 \cdot C_5H_{11}$	—5,29	—5,23
$C_6H_5 \cdot C_6H_{13}$	—5,30	—5,23
$C_6H_5 \cdot C_{16}H_{33}$	—5,30	—5,23

Расчет равновесия в реакциях обзования N_2O, F_2O и Cl_2O из проих веществ при 2000° К, произвеный по данным [4] для реакции разования H_2O, приводит к значеям $\lg K_{2000}$ соответственно — 5,82;— 9; — 5,12, а справочные данные — 5,93;— 3,72;— 5,03. Несмотря то, что эти вещества не принадлет даже к одной группе периодичей системы, согласие все же достано хорошее, хотя в расчете для 0° К использованы данные о свойах этих веществ только при 25° С.

Более грубо приближенные результаты могут быть получены при ощи уравнения (2) и для реакций неоднотипных, но при условии таточного постоянства α. Примеры такого применения метода как налитической, так и в графической форме были описаны ранее [1]. С другой стороны, уравнение (2) приводит к еще более простым соотлениям для реакций с высокой степенью однотипности. Сюда относятся, пример, однотипные реакции высших членов одного гомологического а, обладающие аналогичным строением. В таких реакциях тепловые екты весьма мало различаются между собой и для них часто можно нять $\alpha = 1$. При этом уравнение (2) принимает вид

$$\lg K_Y = \lg K_X + \frac{\Delta S_Y^\circ - \Delta S_X^\circ}{2{,}303\,R}. \qquad (6)$$

Кроме того, во многих из таких реакций изменения энтропии практики одинаковы $\Delta S_X^\circ = \Delta S_Y^\circ$. Это связано с выводом, приведенным в ряде от [8, 11] Питцера, Прозена, Россини, Кильпатрика и др., что высших членов гомологического ряда, обладающих аналогич-

ным строением, возрастание энтропии пропорционально числу вв мых групп CH_2. Принимая $\beta = 0$, получаем

$$K_Y = K_X.$$

Этот вывод был описан автором прежде [3], исходя из других соо шений. Он совпадает с закономерностью, показанной ранее в раб [8, 11]. Для иллюстрации этого вывода в табл. 5 приводятся по значения $\lg K$ в реакциях отщепления этилена нормальными алканами 1000° К для условий, когда все ко нента находятся в состоянии иде ного газа.

Таблица 5

Отщепление этилена от нормальных алканов

Алкан	$\lg K$ при 1000°К	T, °К при $K=1$
C_4H_{10}	2,257	671
C_5H_{12}	2,323	681
C_6H_{14}	2,334	671
C_7H_{18}	2,376	664
C_8H_{18}	2,383	663
C_9H_{20}	2,384	663
$C_{10}H_{22}$	2,384	663

Равенство (7) дает возможн сделать и обратный вывод. Для та реакций должны быть одинаков температуры, которым соответств одинаковые значения K. Так, реакций отщепления этилена выс ми нормальными алканами (начи с октана) значению $K = 1$ отве температура 663° К (табл. 5). реакции дегидрогенизации алкан алкенов подобные соотношения б показаны ранее [12].

В табл. 6 приведены результаты расчета равновесия в реакциях о зования из простых веществ кристаллических двуокисей некоторых ментов IV группы периодической системы при 1000° К, произведен по TiO_2— рутил ($\lg K_{1000°} = 39{,}819$), и теплотам образования и энтро

Таблица 6

Реакции образования кристаллических двуокисей некоторых элементов из простых веществ при 1000°К

Двуокись	α	β	$\lg K_Y$, рассчит. по	
			TiO_2	спр. данн. [4]
ZrO_2	1,1596	1,141	47,31	47,22
HfO_2	1,1798	0,933	47,91	47,98
ThO_2	1,3002	2,319	54,09	53,90
SiO_2	0,9308	—0,522	36,54	36,45
GeO_2	0,5690	—3,584	19,07	19,01

этих окислов при 25° С, основанного на данных рекомендуемых [4]. SnO_2 и PbO_2 расчет не производился, так как олово и свинец плав в этом температурном интервале.

В гетерогенных химических реакциях при наличии твердой фазы опреде равновесия может осложняться влиянием полиморфных превращений, влиянием личия кристаллической структуры при аналогичном химическом составе или нием различия в степени дисперсности (и компактности) фаз. Влияние поли ного превращения может быть учтено, если известны его температура $T_{пр}$ и т вой эффект $\Delta H^\circ_{пр}$ и для реакции сравнения известна константа равновесия при температуре. В таком случае расчет от 298° К до $T_{пр}$ ведется как обычно, и деляется K_Y при $T_{пр}$. Это значение K_Y и новое значение $\alpha = (\Delta H^\circ_Y \pm \Delta H^\circ_{пр})/$ дают возможность определить новое значение α для температурного интерва $T_{пр}$ до температуры следующего полиморфного превращения или температуры ления. (Знак $\pm$ зависит от того, какое из веществ претерпевает превращение: с жится ли активность его в числителе или в знаменателе константы равнове В графической форме это означает, что в точке, отвечающей $T_{пр}$, пр претерпевает излом и новое значение α определяет направление ее выше $T_{пр}$. Т поступают при наличии второго полиморфного превращения и т. д.

Влияние различия кристаллического строения при аналогичном химическом со-
е бывает обычно сравнительно слабым.

Что касается влияния различия степени дисперсности и компактности фаз, то
может быть весьма существенным [13]. К сожалению, нередко в эксперимен-
ьных работах отсутствуют характеристики применявшихся препаратов в этом
ошении. Расхождения данных разных авторов в таких случаях часто могут
ачительной степени вызываться различием этих параметров. При достаточных
ных в этом отношении учесть влияние такого различия не представляет затруд-
ий.

Следует обратить внимание, что ΔH° и ΔS° относятся к переходу не между
новесными фазами, а между стандартными состояниями компонентов в каждой
фаз. Для газовых реакций при невысоких давлениях ΔH° практически не отли-
ся от теплового эффекта реакции $\Delta H_{\text{равн}}$, отвечающего переходу между равно-
ными фазами, но ΔS° может в значительной степени отличаться от $\Delta S_{\text{равн}}$. Лег-
видеть, что

$$\Delta S^\circ = \Delta S_{\text{равн}} - R \sum \ln f_i, \tag{8}$$

$R\Sigma \ln f_i$ представляет сумму изменений энтропии при переходе всех газообраз-
компонентов от равновесного до стандартного состояния $a = 1$ при той же
пературе. В случае применимости законов идеальных газов $f_i = p_i$ соот-
ение (8) принимает вид

$$\Delta S^\circ = \Delta S_{\text{равн}} - R \sum \ln p_i. \tag{9}$$

Так, для процессов термической диссоциации карбонатов, кристаллогидратов,
иакатов и прочих соединений при применимости законов идеальных газов

$$\Delta S^\circ = \Delta S_{\text{равн}} - R \ln p_{\text{равн}}. \tag{10}$$

тношения (8) и (9) выражают также изменение энтропии при переходе какого-
удь данного вещества из стандартного конденсированного состояния (жидкого
кристаллического) в стандартное состояние газа при той же температуре и мо-
служить для определения энтропии данного вещества в одном из этих состоя-
, когда известны значения ее для другого из них.

Второй метод расчета основан на уравнении

$$\ln K_Y = \ln K_X + \frac{\Delta H^\circ_X - \Delta H^\circ_Y}{RT} - \frac{\Delta S^\circ_X - \Delta S^\circ_Y}{R}, \tag{12}$$

исанном ранее автором [14] и получаемым простым вычитанием из
авнения:

$$\ln K_Y = -\frac{\Delta H^\circ_Y}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_Y}{R},$$

алогичного соотношения для $\ln K_X$. При выражении констант равно-
сия через активности уравнение (12) также является вполне строгим
рмодинамическим соотношением.

Практическое использование этого уравнения основано на допущении,
разности $\Delta H^\circ_X - \Delta H^\circ_Y$ и $\Delta S^\circ_X - \Delta S^\circ_Y$ не изменяются с температурой.
общем случае это допущение является менее строгим, чем допущение
постоянстве отношения α. В соответствии с этим точность результатов
и расчете по уравнению (12) при таком допущении в общем несколько
же, чем при расчете по уравнению (2). Однако для многих целей она
е же вполне достаточна, что является ценным, в частности, для тех
учаев, когда α проходит через нуль, а также когда α мала по абсо-
отной величине.

Более важной областью, где этот метод обладает преимуществом,
ляются реакции более строго однотипные. Для таких реакций $\Delta S^\circ_X - \Delta S^\circ_Y$
только практически не зависит от температуры, но обычно при этом

мала по абсолютной величине [2], что позволяет принять $\Delta S_X^\circ = \Delta$ перейти к более простому уравнению *

$$\lg K_Y = \lg K_X + \frac{\Delta H_X^\circ - \Delta H_Y^\circ}{2{,}303RT}.$$

Это уравнение обладает тем важным преимуществом, что дает можность определить константу равновесия для данной реакции, только тепловой эффект ее, если для какой-то другой реакции, до точно однотипной с первой, известны ловой эффект и константа равновесия данной температуре.

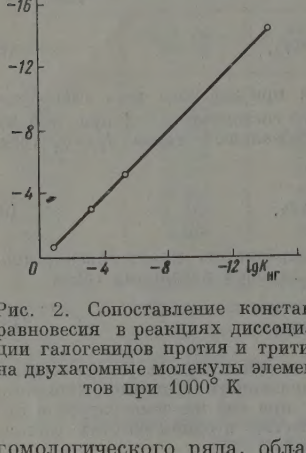


Рис. 2. Сопоставление констант равновесия в реакциях диссоциации галогенидов протия и трития на двухатомные молекулы элементов при 1000° К

Условие $\Delta S_X^\circ = \Delta S_Y^\circ$ в числе др следствий приводит [2] к тому, что в та реакциях разность $\Delta H_X^\circ - \Delta H_Y^\circ$ не до на зависеть от температуры. Поэтому применении уравнения (13) можно п зоваться значением этой разности, полу ным из данных, относящихся не к пературе, для которой определяется ра весие, но к какой-нибудь другой частности, к 25° С. Таким образом у нение (13) требует знания лишь од параметра реакции Y. Этим параметром жет быть и значение $\lg K_Y$ при ка нибудь одной температуре, если неизве разность $\Delta H_X^\circ - \Delta H_Y^\circ$. Эти допуще хорошо применимы, например, к о типным реакциям высших членов дан гомологического ряда, обладающих аналогичным строением [3]. А. Ф. пустинский и К. Б. Яцимирский [1] предложили рассматривать уравне [13] как следствие аддитивности энтропии ионных кристаллов**. Легко казать, что любая аддитивная схема расчета энтропии (не только энтропии ионов, но и по энтропии атомов или атомных групп) приве к уравнению (13). Однако следует заметить, что любое из этих усло являясь достаточным для такого вывода, не является необходимым него, так как уравнение (13) может быть выведено при более строгих пущениях и применимо значительно шире.

Дальнейшее упрощение уравнения (13) достигается в таких случ благодаря тому, что и инкременты, вносимые группами CH_2 в ΔH тоже являются одинаковыми для высших членов данного гомолог ского ряда, обладающих аналогичным строением. Поэтому в та случаях и $\Delta H_X^\circ = \Delta H_Y^\circ$, что приводит к ранее указанному равенств $K_X = K_Y$ (см. табл. 5).

М. Х. Карапетьянцем [16] были выявлены новые закономерности в чениях основных термодинамических свойств однотипных соедине

* Так как $S = -(\partial Z/\partial T)_p$ и $S = -(\partial F/\partial T)_v$ (где Z и F — изобарный и изохо изотермические потенциалы), то условие $\Delta S_X^\circ = \Delta S_Y^\circ$ приводит к ряду про соотношений и между другими термодинамическими параметрами таких ций — ΔZ_X° и ΔZ_Y°, ΔF_X° и ΔF_Y°, ΔC_{pX} и ΔC_{pY} и т. д. (см. [2]).

** Предложение А. Ф. Капустинского и К. Б. Яцимирского называть т реакции изоэнтропийными мне представляется нецелесообразным, так как изоэн пийными называются процессы, не сопровождающиеся изменением энтропии сист подобно тому, как изохорными называют процессы, происходящие при постоя объеме. Здесь же речь идет о реакциях, для которых ΔS не равны нуль только примерно одинаковы.

сопоставлении двух аналогичных рядов однотипных соединений зна-
е данного свойства для соединений одного ряда является линейной
кцией значений его для соединений другого ряда, причем для мно-
свойств показано, что прямые, отвечающие нескольким аналогич-
рядам, обладают практически общей точкой пересечения или парал-
ны между собой. Линейная зависимость была показана, в частности,
стандартных изменений изобарного потенциала при образовании
генидов водорода, калия и серебра. Естественно, что в таких случаях
зменения изобарного потенциала в однотипных реакциях должны
ываться между собой подобной же линейной зависимостью и что то же
кно относиться к соотношению между соответствующими констан-
равновесия.

а рис. 2 сопоставлены константы равновесия в реакциях диссоциации
генидов протия (на оси абсцисс) и галогенидов трития (по оси ординат)
зухатомные молекулы элементов при 1000° K по данным разных авто-
[9]. Галогениды дейтерия (DCl, DBr, DJ) дают точки, при данном
итабе совпадающие с точками соответствующих галогенидов трития.
дствие высокой степени подобия этих реакций прямые располагают-
данном случае под углом, почти не отличающимся от 45°, и проходят
и точно через начало координат. Но и в других случаях, когда такой
ости нет, существование линейного соотношения между константами
овесия при одинаковой температуре дает возможность приближенно
делять константу равновесия интересующей реакции, пользуясь
ениями ее для ряда реакций, однотипных с ней.

Сопоставление двух реакций при одинаковых значениях констант равновесия

ретий метод связан с другой постановкой вопроса. Иногда
ет необходимо сопоставить не константы равновесия при двух
ковых температурах, а определить температуры, отвечающие одинако-
значениям констант равновесия, например определить для карбо-
щелочно-земельных металлов температуры, при которых давления
циации их равны 1 *атм*.

ользуясь уравнением изобары реакции в форме

$$d\ln K = \frac{\Delta H}{RT^2}\,dT$$

оставляя эти уравнения для двух реакций X и Y в условиях, когда
K_Y и $d\ln K_X = d\ln K_Y$, получаем

$$\frac{dT_Y}{T_Y^2} = \frac{\Delta H_X}{\Delta H_Y}\,\frac{dT_X}{T_X^2}. \qquad (14)$$

равнение может быть интегрировано при трех различных допу-
ых.

Полагая отношение $(\Delta H_X : \Delta H_Y) = A_1$, не зависящим от темпера-
получаем после интегрирования

$$\frac{1}{T_Y} = A_1\frac{1}{T_X} + B_1, \qquad (15)$$

$_1$ — постоянная интегрирования. Нужно подчеркнуть, что величи-
H_X и ΔH_Y отношения $\Delta H_X : \Delta H_Y$ должны относиться не к одина-
м температурам, а к температурам, которые отвечают одинаковым
ниям K_X и K_Y.

2. Полагая, не зависящим от температуры отношение $\left(\frac{\Delta H_X}{T_X} : \frac{\Delta H_Y}{T_Y}\right) =$ получаем после интегрирования

$$\ln T_Y = A_2 \ln T_X + B_2,$$

где B_2 — постоянная интегрирования.

3. Полагая, не зависящим от температуры отношение $\left(\frac{\Delta H_X}{T_X^2} : \frac{\Delta H_Y}{T_Y^2}\right) =$ получаем после интегрирования

$$T_Y = A_3 T_X + B_3,$$

где B_3 — постоянная интегрирования.

Границы применимости этих трех допущений в настоящее время недостаточно изучены. По-видимому, более широко применимыми ляются первое и второе допущения. В табл. 7 сопоставлены тепловы

Таблица 7

Тепловые эффекты $\Delta H°$ реакций диссоциации газообразных CaO, SrO и BaO на свободные атомы при одинаковых значениях константы равновесия K

lg K	$\Delta H°_{CaO}$	$\Delta H°_{SrO}$	$\Delta H°_{BaO}$	$\frac{\Delta H°_{CaO}}{\Delta H°_{SrO}}$	$\frac{\Delta H°_{CaO}}{\Delta H°_{BaO}}$
—70	60016	59967	60018	1,0008	0,9983
—50	60260	60187	60359	1,0012	0,9984
—20	60982	60873	61138	1,0018	0,9975
—10	61606	61474	62352	1,0022	0,9880
—5	62261	62151	66608	1,0018	0,9347
—2	63200	63270	—	0,9989	—

фекты реакций термической диссоциации газообразных CaO, SrO и на свободные атомы и отношения $A_1 = \Delta H_X/\Delta H_Y$ для их сочета для различных температур, рассчитанные по данным работы И. В. Л. В. Гурвича и Н. П. Ртищевой [9] и данным таблиц [17]. Для реакций оба отношения A_1 и A_2 изменяются с температурой дос но слабо, причем более постоянными являются отношения A_1.

Для применения к химическим равновесиям этот метод еще ма следован. Он давно нашел применение и значительно полнее изуче фазовых равновесий жидкость — пар [7]. Уравнение (16) анало уравнению Генглейна, а уравнение (17) — уравнению Дюринга, жающим связь между температурами кипения двух жидкостей пр наковых давлениях. Так же, как и уравнения для температур ки уравнения (15), (16) и (17), наряду с аналитической формой решения, быть использованы и в графической форме — в прямоугольной с координат или в форме номограмм с параллельными шкалами [7

По наблюдениям автора, для химических реакций (и фазовых переходо достаточной степени их однотипности величины $\Delta H/T$ в условиях одинаковых ний K большей частью мало различаются между собой. (Для фазовых рав частным случаем этой закономерности является известное правило Трутона в нении его к однотипным соединениям.) В этом случае, полагая

$$\frac{\Delta H_X}{T_X} = \frac{\Delta H_Y}{T_Y},$$

получаем $A_2 = 1$, и уравнение (16) принимает вид

$$\ln T_Y = \ln T_X + B_2,$$

да

$$\frac{T_Y}{T_X}=\frac{T'_Y}{T'_X} \text{ или } T_Y=T'_Y\frac{T_X}{T'_X} \tag{20}$$

едовательно,

$$\frac{T_Y}{T_X}=\frac{T'_Y}{T'_X}=\frac{T''_Y}{T''_X}=\ldots=\text{const}, \tag{21}$$

$_X$ и T_Y относятся к одному значению K; T'_X и T'_Y — к другому; T''_X и T''_Y — ретьему и т. д. Здесь $\text{const}=\Delta Z^\circ_Y/\Delta Z^\circ_X$ при условии, что ΔZ°_X и относятся к одинаковым значениям K_X и K_Y. Можно показать, что равен-(20) и (21) при допущении (18) могут быть выведены и из уравнений (15) и причем $B_1=0$ и $B_3=0$, а $A_1=1/A_3=T_X/T_Y$.

авенства (20) приводят также к выводу, что для двух данных значений K ратуры ряда однотипных реакций X, Y, Z связаны соотношением

$$\frac{T_X}{T'_X}=\frac{T_Y}{T'_Y}=\frac{T_Z}{T'_Z}. \tag{22}$$

При графической форме применения уравнений (15) равенство (18) приводит у, что в прямоугольных координатах, когда на обеих осях отложены шкалы $^1/T$ ению (17) в этом случае соответствуют шкалы T, прямые, отвечающие разным ниям в пределах применимости этого допущения (18), должны все проходить начало координат, а в номограммах с параллельными шкалами точки, отвечаю-разным реакциям, должны располагаться на одной прямой. В прямоугольных инатах с логарифмическими шкалами $\ln T_Y=f(\ln T_X)$, отвечающих уравне-(16), прямые разных реакций согласно (19) должны быть параллельны между и располагаются под углом 45° к оси абсцисс. В соответствии с приближенным тером допущения (18) эти закономерности соблюдаются тоже не строго, причем влияет, в частности, и степень однотипности реакций.

Таблица 8

Температуры в (T °K), отвечающие одинаковым значениям константы равновесия в реакциях диссоциации газообразных CaO, SrO и BaO на свободные атомы

lg K	T_{CaO}	T_{SrO}	T_{BaO}	$\frac{T_{CaO}}{T_{SrO}}$	$\frac{T_{CaO}}{T_{BaO}}$
—70	337,0	326,2	369,0	1,033	0,851
—50	459,4	444,6	539,5	1,033	0,852
—20	1003,0	971,8	1177,5	1,032	0,852
—10	1649,6	1601,0	1935,4	1,030	0,852
—5	2428,0	2360,9	2832,4	1,028	0,857
—2	3378,2	3291,9	—	1,026	—

табл. 8 приведены отношения температур, при которых константы равновесия кциях термической диссоциации CaO, SrO и BaO на свободные атомы металла и рода обладают одинаковым значением. Расчет производился по данным работы Вейц, Л. В. Гурвича и Н. П. Ртищевой [9]. Хотя отношения эти показывают за-ерное изменение с температурой, но оно не превышает 2% при сопоставлении BaO и еще меньше при сравнении CaO и SrO. При сопоставлении CaO и MgO ение A_1 изменяется сильнее (до 4%), так как у MgO тепловой эффект в этом вале проходит через небольшой максимум в районе 1000° K. Равенства (18), вляются приближенными и относятся лишь к однотипным реакциям. Поэтому ей частью не сохраняется. Однако линейные соотношения, выражаемые урав-еньшей степени однотипности прямая пропорциональность между T_Y и T_X ми (15), (16) или (17), часто могут хорошо представлять характер связи между

В работах М. Х. Карапетьянца [18, 19], Лотье [20], Эрдеш и Черн и других были описаны ценные обобщения в отношении некоторых тер намических свойств однотипных соединений, имеющие существенно чение и для термодинамики однотипных реакций. Однако эти во выходят за рамки настоящей статьи. Все рассмотренные здесь м наряду с химическими реакциями в той или иной форме примени к процессам фазовых переходов различного рода. В основе рассмо ных соотношений лежит закономерная связь между термодинамичес свойствами однотипных соединений, обусловливаемая аналогией их с ния. Исследование этой связи методами статистической термодинам настоящее время доступно только для состояния идеальных газов.

Выводы

Изложены основные термодинамические соотношения, связыва параметры химического равновесия в однотипных химических реак и важнейшие аналитические формы расчета химических равновеси нованные на этих методах. Показано, что эти методы могут прив к результатам, практически не уступающим по точности результ получаемым при помощи прямых экспериментальных определений. ближенные же результаты доступны при весьма небольшом числе исхо данных, а также и для менее однотипных реакций.

Московский инженерно-строительный институт
им. В. В. Куйбышева

Поступил
29.XII.19

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Киреев, Ж. физ. химии, 28, 568, 1954.
2. Сборник работ по физ. химии, Изд-во АН СССР, М., 1947, статьи В. А. К ева, стр. 181 и 197; Acta phys.-chim. URSS, 20, 905, 1945; 21, 159, 1946.
3. В. А. Киреев, Ж. физ., химии, 28, 372, 1954.
4. J. P. Coughlin, Heat and Free Energy of Formation of I Inorganic C Bul.Bur. of Mines, № 542, Washington, 1954.
5. В. А. Киреев, Ж. физ. химии, 2, 233, 1931; Z. anorgan. u. allgem. Chem 350, 1931.
6. D. F. Othmer u. A. H. Luley, Industr. and Eng. Chem., 38, 408
7. В. А. Киреев, Ж. прикл. химии, 7, 1, 1931.
8. W. J. Taylor, D. D. Wagman, M. A. Greaney, K. S. Pi u. F. D. Rossini, J. of Res. Nat. Bur. Standards, 37, 95, 1946; E. J. sen, W. H. Jonson, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards, 1946.
9. И. В. Вейц, Л. В. Гурвич и Н. П. Ртищева, Ж. физ. химии, 32 1958.
10. H. Zeise, Thermodynamik, Bd. 3 (1 и 2 полутома), Leipzig 1954 и 1
11. J. E. Kilpatrick, E. J. Prosen, K. S. Pitzer u. F. D. Rossi Res. Nat. Bur. Standards, 36, 559, 1946.
12. В. А. Киреев, Успехи химии, 23, 921, 1954.
13. В. А. Киреев, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 19 1949.
14. В. А. Киреев, Курс физической химии, М., Госхимиздат, 1955, стр. 4
15. А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский, Ж. физ. хим 1271, 1948.
16. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 27, 934, 1953.
17. D. R. Stull, G. S. Sinke, Thermodynamic Properties of the element shington, 1956.
18. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 27, 775, 1953; 28, 186, 353 30, 595, 1104, 1420, 1956; Тр. МХТИ им. Менделеева, вып. 18, 27, 1954; в 10, 39, 1955; вып. 22, 100, 1956.
19. М. Х. Карапетьянц, Исследование в области методов сравнительно чета физико-химических свойств различных веществ. Диссертация, М.
20. R. Lautié, Bull. Soc. chim. France, 5, 1306, 1938.
21. E. Erdös u. Č. Černy, Collection of Czechoslow. Chem. Commun., 19, 18

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXIV 1960 № 5

АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ МАГНИЯ В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ

Б. А. Поспелов

ри анодном оксидировании магния и его сплавов в растворах щелочи оверхности металла образуются окисные пленки. Эти пленки после етствующей дополнительной обработки могут служить в качестве ты металла от дальнейшего окисления. Представляло интерес выяс- некоторые вопросы, связанные с составом этих пленок и условиями олучения, которые недостаточно полно освещены в литературе [1].

Экспериментальная часть

ля исследования использовался чистый магний (99,9%). В качестве цов служили прямоугольные пластинки металла толщиной 0,5 *мм* щадью 30 *см*². При оксидировании они являлись анодами, а катоды овлялись из никелевой жести. Для приготовления электролита ис- овался химически чистый едкий натр. Предварительная подготовка цов перед оксидированием заключалась в тщательной зачистке и киривании образцов в бензине и в кипящем растворе, содержащем воды 20 *г* соды и 12 *г* щелочи.

процессе работы необходимо было определять вес образующейся ки и количество окислившегося металла. Для удаления окисных ок, получающихся при оксидировании металла, использовался 20%- раствор хромового ангидрида, который растворял окисную пленку, затрагивал металла. Разность между весом металла с пленкой и металла после ее удаления позволяла вычислить вес образующейся ки, а разность между весом металла до оксидирования и после снятия ки позволяла судить о количестве окислившегося металла.

ая вес пленки и ее плотность, можно рассчитать ее толщину. В на- подсчетах мы считали, что пленка состоит из гидрата окиси магния, ый имеет плотность 2,36.

ыты по оксидированию чистого магния в растворах едкого натра дились при плотностях тока 0,5 и 1,0 А/*дм*². Концентрация едкого изменялась от 1 до 45%. До 20% концентрации щелочи весь оки- лийся металл входил в состав пленки, а в более концентрированных орах часть металла переходила в раствор. Результаты опытов при- ы в табл. 1.

реход металла в раствор в концентрированных растворах, по-види- связан с частичным растворением образующейся гидроокисной плен- репкими щелочами.

ри оксидировании магния в 1%-ном растворе щелочи наблюдается ивание образующейся пленки и сильное разъедание металла. В этом е напряжение при оксидировании быстро растет, а сила тока все падает.

интервале концентраций от 5 до 20% толщина пленки мало зависит нцентрации щелочи. Рост пленки при оксидировании протекает по ному закону. Никакой тенденции к затуханию процесса, как это одается при химическом оксидировании [2], здесь не наблюдается, сама пленка не защищает металл от дальнейшего окисления.

Таблиц

Влияние концентрации щелочи на вес пленки, образующейся на чистом маг Плотность тока 0,5 А/дм², $t = 50^\circ$, время 30 мин.

Концентрация щелочи, %	Вес пленки, г	Толщина пленки, μ	Окислилось металла, г	Металл в пленках, г	Металл, не ший в рас
1	0,0478	6,6	0,0185	0,0196	—
5	0,0678	9,6	0,0274	0,0280	—
10	0,0678	9,6	0,0282	0,0280	—
15	0,0587	8,3	0,0242	0,0241	
20	0,0507	7,2	0,0224	0,0227	—
30	0,0234	3,3	0,0213	0,0088	0,01
40	0,0119	1,7	0,0166	0,0049	0,01
45	0,0059	0,8	0,0140	0,0024	0,01

Повышение температуры электролита и плотности тока значит увеличивает скорость роста окисной пленки (рис. 1 и 2).

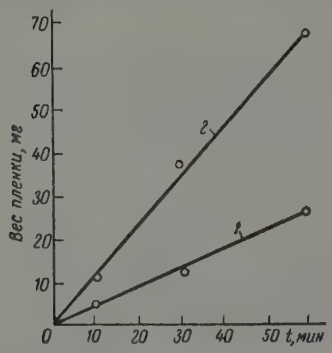


Рис. 1. Влияние температуры на скорость анодного оксидирования магния: *1*—18°; *2*—50°

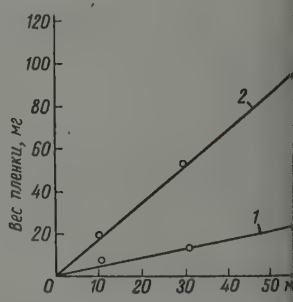


Рис. 2. Влияние плотности то скорость анодного оксидиро магния: *1*— 0,5 А/дм²; *2*—1,5

В табл. 2 приведены подсчеты выходов по току в пересчете на окл шийся металл при оксидировании магния при 18 и 50° и плотностях 0,5 и 1,5 А/дм².

Кроме того, в таблице приведены величины *a* — соотношений весом окислившегося металла и весом пленки. Если считать, что

Таблиц

Выход по току при оксидировании магния в растворах щелочи. Время оксидир 60 мин.

Температура, °С	Анодная плотность тока, А/дм²	Концентрация щелочи, %					
		5		10		15	
		Выход по току, %	*a*	Выход по току, %	*a*	Выход по току, %	
18	0,5	16,0	0,47	17,0	0,47	17,8	0
18	1,5	24,6	0,50	20,5	0,46	20,2	
50	0,5	40,3	0,40	41,1	0,41	35,4	0
50	1,0	36,4	0,40	35,6	0,42	32,1	0

оит из гидрата окиси магния, то отношение:

$$\frac{\text{вес Mg}}{\text{вес Mg(OH)}_2} = \frac{24,3}{58,3} = 0,42.$$

и считать, что пленка состоит из окиси магния, то отношение:

$$\frac{\text{Mg}}{\text{MgO}} = \frac{24,3}{40,3} = 0,6.$$

ших опытах (табл. 2) эти соотношения близки к величине 0,42, что оляет судить о том, что пленки, получающиеся при анодном оксиди- пии магния в растворах щелочи, по-видимому, состоят из гидрата и магния.

ентгеновские исследования оксидных пленок, полученных нами, зведенные Г. О. Багдыкьянцем, показали на наличие в пленках гид- окиси магния [3]; других соединений найдено не было. Таким обра- можно считать, что пленки, получающиеся при анодном оксидировании ия в растворах щелочи, состоят из гидрата окиси магния.

Выводы

При анодном оксидировании магния в растворах едкого натра раз- концентрации на поверхности металла образуется пленка гидрооки- то подтверждается и рентгеновскими исследованиями.

Рост пленки происходит по линейному закону. Никакой тенденции туханию процесса не наблюдается.

Скорость роста пленки и ее толщина мало зависят от концентрации тролита (до концентрации в 30%), но значительно возрастает с повы- ем температры электролита и плотности тока при электролизе.

При использовании в качестве электролита концентрированных воров щелочей (30—45%) толщина пленки значительно уменьшается. юдается переход металла в раствор.

Поступила
17.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

l l s n e r, Kor. und Metallsch., 16, № 118, 228—235,1940.
И. Л е в и т и н а, Ж. общ. химии, 24, 216, 1954.
О. Б а г д ы к ь я н ц, М. Н. Ч е р е п а н о в а, Заводск. лаборатория, № 8, 75, 1952.

ANODIC OXIDATION OF MAGNESIUM IN SOLUTIONS OF ALKALIS

B. A. Pospelov (Leningrad)

Summary

the anodic oxidation of magnesium in sodium hydroxide solutions of various con- ions a hydroxide film is formed.This is confirmed by X-ray analysis.The film grows y with time and there is no evidence of any dying away process. The rate of growth e thickness of the film are little dependent upon the electrolyte concentration (up-), but considerably increase with the temperature and the current density. With trated alkalis (30—45%) the film considerably diminishes, the metal passing over olution.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ МЕТАНА

П. С. Шантарович и Б. В. Павлов

В связи с работами [1—3] по определению радикалов при те ческом разложении метана можно считать установленным, что реа разложения метана протекает через радикалы. Из всех радикалов, торые могут образоваться из молекулы метана, наибольшим врем жизни обладает метил-радикал. Следовательно, в цепном процессе, он возможен, определяющей стадией должна быть какая-то реа метил-радикала, ведущая к развитию цепи. Будет ли это реакция ра да $CH_3 \rightarrow CH_2 + H$ ($Q \approx -84$ *ккал*) или предполагаемая реакция CH $+ CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H$ ($E = 48$ *ккал/моль*) [4], во всяком случае, для ра тия цепи требуется значительное время, поэтому становится возмож измерение кинетики развития цепи. Это и явилось целью настоящей боты.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в струе He. Колебания температуры во время о не превышали $\pm 1°$. Разность температуры в струе у стенки реактора и в ц его составляла $< 2°$. Использовавшийся метан содержал $< 2 \cdot 10^{-2}\%$ О $< 3 \cdot 10^{-3}\%$ примесей высших углеводородов. Примесь O_2 в He $< 5 \cdot 10^{-3}\%$. дукты идентифицировались масс-спектрометрически. Обнаружены C_2H_6, C_2H_4 и больших временах контакта C_2H_2 и высшие углеводороды. Опыты проведены пр ких временах контакта, когда образуются только C_2H_6 и C_2H_4, разделявшиеся п глощению в H_2SO_4.

Результаты опытов. Крекинг метана мы характери величиной R, равной отношению нормального объема продукт нормальному объему прошедшего через реактор метана. В том сл когда в продуктах присутствуют только углеводороды C_2, R, очеви равна половине глубины превращения метана. Приведенные ниже лицы дают зависимость R от времени контакта τ, парциального д ния CH_4 в струе p_{CH_4} и температуры в °C, а также зависимость C_2H_6 в продуктах от тех же параметров. Заметим, что доля C_2H_6 в дуктах дается только в тех опытах, где в продуктах присутствуют и тически только C_2H_6 и C_2H_4.

Крекинг в фарфоровых трубках. В табл. 1 ведены результаты опытов в фарфоровой трубке диаметром 1,8 *см* давлении в струе 17 *мм* рт. ст., давлении метана 0,2 *мм* рт. ст. и т ратурах 1293, 1340, 1357 и 1373°.

В последнем столбце приведены значения константы скорост рассчитанные по отношению $R = k\tau$ методом наименьших квадр Зависимость k от температуры показана на рис. 1. Определенная п клону прямой энергия активации равна приблизительно 90 *ккал/* Зависимость k от температуры в этом интервале температур удовл рительно описывается законом Аррениуса

$$k = 4 \cdot 10^{11} e^{-90\,000/RT} \text{сек}^{-1}.$$

Влияние величины поверхности трубки на скорость реакции установлено в опытах с различными трубками, так что s/v измен

Таблица 1

°	$\tau \cdot 10^2$ сек.	1,0	1,5	2,1	2,7	3,8	4,2			$k \cdot 10^2$, сек$^{-1}$
	$R \cdot 10^3$	0,6	0,77	1,3	1,9	2,6	3,1			6,9
°	$\tau \cdot 10^2$ сек.	1,0	1,45	2,2	3,3					
	$R \cdot 10^3$	1,7	2,5	3,7	5,1					16,2
°	$\tau \cdot 10^2$ сек.	0,63	0,65	0,65	0,93	1,0	1,41	1,58	1,60	
	$R \cdot 10^3$	1,2	1,1	1,2	1,8	2,5	3,4	3,6	3,7	22,2
°	$\tau \cdot 10^2$ сек.	0,5	0,64	1,0						
	$R \cdot 10^3$	1,4	1,7	2,9						28,2

раза. Результаты опытов, проведенных при 1347°, давлении в струе *м* и $p_{CH_4} = 0{,}41$ *мм* рт. ст. приведены на рис. 2
ак видно из рис. 2, для одного времени контакта R в 1,9 раза больше убке с большим s/v.

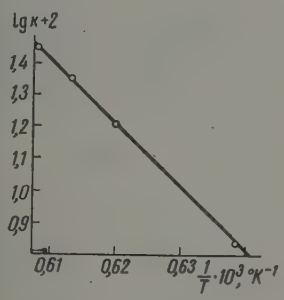


Рис. 1

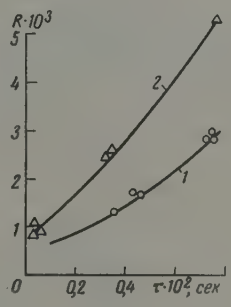


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ при крекинге на фарфоре

Рис. 2. Кинетические кривые $R(\tau)$ для реакторов с различным s/v: *1*—s/v=5,12 *см*$^{-1}$; *2* — $s/v = 9{,}8$ *см*$^{-1}$

а рис. 3 приведены зависимость R и доли C_2H_6 в продуктах от 1251° С, давление в струе 17 *мм* рт. ст., $p_{CH_4} = 3{,}4$ *мм* рт. ст. В 2 приведены результаты опытов при 1290° С, давление в струе *м*, $p_{CH_4} = 3{,}4$ *мм* и $p_{CH_4} = 0{,}85$ *мм* рт. ст.

Таблица 2

p_{CH_4} *мм* рт. ст.	3,4			0,85	
$\tau \cdot 10^2$ сек.	0,85	1,6	2,15	0,81	1,6
$R \cdot 10^3$	1,1	2,3	3,9	1,1	2,5
Доля C_2H_6	0,75	0,64	9,57	0,74	0,67

рекинг на саже. Опыты проводились в фарфоровой труб- оверхность которой покрывалась сажей путем разложения CH_4 1250°. По мере покрытия поверхности сажей, R при прочих оди- ых условиях растет, стремясь к предельной величине. В свя- этим мы различаем поверхности по «степени обуглероженности», ая более обуглероженной ту, на которой R больше. Поверхность, торой R не зависит уже от дальнейшего покрытия сажей, мы аем полностью обуглероженной.

Табли

$\tau \cdot 10^2$ сек.	1,15	1,8	1,9	2,7	3,0	3,45	3,3	4,6
$R \cdot 10^3$	0,4	0,73	0,88	1,6	1,9	2,6	3,4	5,35
Доля C_2H_6	0,82	0,74	0,8	0,68	0,66	0,58	0,51	0,53

Табли

$\tau \cdot 10^2$ сек.	0,57	0,83	0,87	1,1	1,15	1,2	1,6	2,0	2,9
$R \cdot 10^3$	0,36	0,63	0,75	0,87	1,1	1,15	2,15	3,2	7,2
Доля C_2H_6	0,87	0,85	0,85	0,8	0,75	0,76	0,68	0,6	0,43

Табли

$\tau \cdot 10^2$ сек.	0,33	0,38	0,65	0,66	0,96	1,1	1,2	1,5
$R \cdot 10^3$	0,36	0,38	0,87	0,96	1,75	2,3	2,5	4,5
Доля C_2H_6	0,86	0,9	0,87	0,81	0,71	0,68	0,68	0,55

Данные табл. 3—5 относятся к опытам, проведенным на повер с одинаковой степенью обуглероженности при давлении струи — $p_{CH_4} = 3$, 4 *мм* и 1207, 1251 и 1290°. Кинетические кривые полученные в этих опытах, хорошо трансформируются путем изм

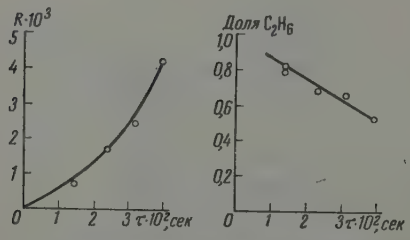


Рис. 3. Зависимость состава продуктов от времени контакта

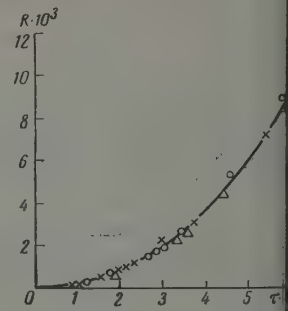


Рис. 4. Трансформированные $R(\tau)$ при крекинге на са

масштаба времени. Результаты трансформации иллюстрируются р Основным выбран масштаб времени для 1207. Для 1251 и 1290° таб увеличен в 1,87 и 2,94 раза. Зависимость коэффициента тра мации α от температуры удовлетворяет закону Аррениуса. Энерг тивации, вычисленная по наклону прямой $\lg \alpha$ от $1/T$, оказалась 60 *ккал/моль*.

Табли

p_{CH_4} *мм* рт. ст.	3,4					0,17			
$\tau \cdot 10^2$ *сек.*	1,95	2,0	3,5	5,9	5,9	2,0	2,2	3,5	5,65
$R \cdot 10^3$	8,5	8,6	17,7	5,9	58	37	42	72,5	81,5

На рис. 5 даны кинетические кривые $R(\tau)$, полученные при давлении струи 17 *мм* рт. ст. и различных парциальных давл метана. Нетрудно заметить, что $R \sim 1\sqrt{p_{CH_4}}$. Состав продуктов висит от давления метана в струе.

Опыты по влиянию p_{CH_4} на R были проведены также и на поль-
ью обуглероженной поверхности при 1251°, давлении в струе 17 *мм*
$_{H_4}$ = 3,4 и 0,17 *мм* рт. ст.
Результаты этих опытов приведены в табл. 6
Зависимость $R \sim 1/\sqrt{p_{CH_4}}$ наблюдается и в этом случае для не слиш-
больших τ.

Обсуждение результатов

Зависимость $R \sim s/v$ для фарфора (см. рис. 2), а также зависи-
ь k от толщины сажевого слоя (ср. табл. 4, 6) показывают, что
инг является гетерогенной реакцией. Тем не менее константа

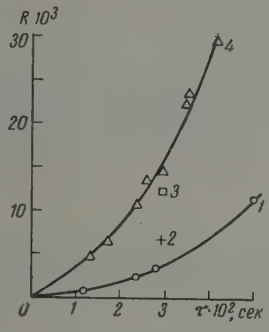


Рис. 5

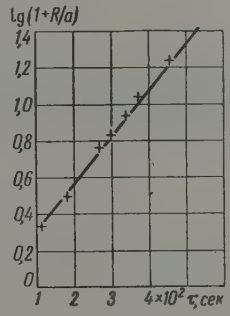


Рис. 6

Рис. 5. Кинетические кривые $R(\tau)$ при различном давлении метана (крекинг на саже): *1* — $p_{CH_4} = 3{,}4$ *мм*; *2* — $p_{CH_4} = 0{,}85$ *мм*; *3* — $p_{CH_4} = 0{,}284$ *мм*; *4* — $p_{CH_4} = 0{,}17$ *мм* рт. ст.

Рис. 6. Зависимость $\lg\left(1 + \frac{R}{a}\right)$ от τ

ости крекинга в фарфоровой трубке $k = 4 \cdot 10^{11}\ e^{-90\,000/RT}$ по вели-
предэкспонента и энергии активации не сильно отличается от кон-
ты гомогенного распада метана $k \approx 10^{13}\ e^{-101101\,000/RT}$.
собенный интерес представляет вид кинетических кривых (см. рис.
Сразу бросается в глаза рост dR/dt с увеличением τ, что указыва-
а самоускоряющийся характер реакции. Наблюдаемое самоускоре-
нельзя объяснить неустановившимся температурным режимом
, так как было показано, что разность температур у стенки реак-
и в центре его в струе не превышала 2° С.
скорение имеет химическую природу и, очевидно, является следст-
развития цепного процесса. С этой точки зрения наиболее интерес-
нам кажется тот факт, что кинетические кривые $R(\tau)$, полученные
арфоре при различных давлениях метана $p_{CH_4} = 3{,}4$ *мм* и $p_{CH_4} =$
5 *мм* рт. ст., совпадают (см. табл. 2). Это, очевидно, может быть только
м случае, когда актом продолжения цепи (разумеется, наиболее
ным) является реакция распада радикала, участвующего в цепной
ции.
оясним это на примере двух схем. Допустим, что крекинг CH_4 опи-
ется схемой Райса—Дули [1]:

$$CH_4 \rightarrow CH_3 + H, \quad k_0;$$
$$H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3, \quad k_1;$$
$$CH_3 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H, \quad k_2.$$

Мы не записываем реакцию рекомбинации радикалов, так ка интересует начало развития цепи. Решая систему дифференциа уравнений в предположениях $CH_4 = const$ (что правильно при глубине превращения) и $d[H]/dt = 0$, нетрудно получить

$$R = \frac{1}{2}\frac{\Delta CH_4}{[CH_4]} = k_0 t + k_0 k_2 [CH_4] \cdot t^2.$$

Понятно, что кинетические кривые, описываемые таким уравне не могут совпадать при различных давлениях CH_4.

Предположим, что актом продолжения цепи является реакция пада CH_3 радикала. Рассмотрим, например, такую схему:

$$CH_4 \rightarrow CH_3 + H, \quad k_0;$$
$$H + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2, \quad k_1;$$
$$CH_3 \rightarrow CH_2 + H, \quad k_2;$$
$$CH_2 + CH_4 \rightarrow C_2H_6, \quad k_3.$$

Решая систему дифференциальных уравнений, описывающих процесс в предположениях $[CH_4] = const$ $d[H]/dt = 0$ и $d[CH_2]/d$ получим

$$R = \frac{1}{2}\frac{\Delta CH_4}{[CH_4]} = k_0 t + k_0 k_2 t^2.$$

Очевидно, что кинетические кривые, описываемые таким ура ем, будут совпадать для разных давлений CH_4, что и наблюдает опыте.

Реакция (3) во втором примере выбрана нами только в целях страции. Возможно, что радикал CH_2, реагируя с метаном, даст не а два радикала CH_3 и реакция в таком случае может стать разветв цепной.

Большая точность измерений крекинга на саже позволила найт зависимости R (τ). Оказалось, что R (τ) хорошо передается фор

$$R = a(e^{k\tau} - 1).$$

На рис. 6 показана зависимость $\lg\left(1 + \frac{R}{a}\right)$ от τ ($a = 3{,}36$ для 1207°. Известно, что такая зависимость характерна для ра ленно-цепного процесса.

Рассматривая полученные результаты, нетрудно заметить, чт на саже, так и на фарфоре доля C_2H_6 в продуктах увеличивается с шением времени контакта, стремясь к единице. Этот факт ука на то, что первичным актом крекинга является реакция $CH_4 \rightarrow CH$ протекающая, очевидно, на поверхности.

Неожиданной явилась зависимость $R \sim 1/\sqrt{p_{CH_4}}$ при крекинге на По-видимому, это связано с адсорбционными свойствами уг поверхности.

Выводы

1. Крекинг метана при условиях проведенных опытов являет терогенной реакцией.

2. Крекинг метана является самоускоряющейся реакцией.

3. Ускоряющим актом, по-видимому, является реакция $CH_3 \rightarrow C$ протекающая на поверхности.

4. Первичным актом крекинга является гетерогенная р $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступи
20.VIII.1

ЛИТЕРАТУРА

ce Dooley, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 27, 47, 1934.
lchetz, Rideal, Frans. Farday Soc., **30**, 170, 1934.
tenton, J. Chem. Phys., **15**, 455, 1947.
easie, Atomic and Free Radical Reactions. 1954, стр. 130.

THE THERMAL CRACKING OF METHANE

P. S. Shantarovich and *B. V. Pavlov (Moscow)*

Summary

ie kinetics of the initial stages of the thermal cracking of methane have been studied)—1400°C, methane pressures 0.2—3.4 mm Hg and contact times of the order of $\cdot 10^{-2}_{sec}$, using a flow method. It has been shown that under such conditions this is ogeneous autoaccelerating reaction. The primary product is ethane, the secondary, ne. Autoacceleration is due to a monomolecular reaction, presumably the heterogedecomposition of methylradicals.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

IX. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МОНОМОЛЕКУЛЯРН ОБРАТИМО-ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Н. М. Родигин, Е. П. Бабин и В. Г. Плюснин

По теории и расчету мономолекулярных последовательных ре имеется ряд опубликованных работ [1—13] *. Однако большая их касается последовательных необратимых реакций. Математическом расчету обратимых и обратимо-последовательных реакций посв недостаточное число исследований [2].

В связи с этим представляет интерес рассмотреть некоторые тип ратимо-последовательных реакций, используя для решения их дифф циальных уравнений операторный метод с применением преобразо Лапласа — Карсона. Указанный математический способ упрощае числения и дает возможность значительно расширить круг реш задач по кинетике последовательных реакций, и в этом отношении дение некоторых деталей расчета в данной статье является целесо ным.

Обратимо-последовательная реакция с одной обратимой ступ Обратимо-последовательные реакции можно различать по числу пр щих в системе обратимых и необратимых реакций между отдельны рами веществ, образующихся последовательно друг за другом.

В рассматриваемой реакции только между веществами A осуществляется обратимая реакция, а между веществами A_2 $A_3 - A_4, \ldots, A_{n-1} - A_n$ необратимые:

$$A_1 \underset{\beta_1}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3 \xrightarrow{k_3} A_4 \xrightarrow{k_4} \ldots \xrightarrow{k_{n-2}} A_{n-1} \xrightarrow{k_{n-1}} A_n.$$

В качестве исходного принимаем вещество A_2 с начальной к трацией c_2^0, а в качестве реагента, осуществляющего реакцию, — ство B с постоянной концентрацией z для всех ступеней.

Дифференциальные уравнения такой реакции можно написат дующим образом:

$$\frac{dc_1}{dt} = \beta_1 c_2 - k_1 c_1, \qquad \frac{dc_4}{dt} = k_3 c_3 - k_4 c_4,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

$$\frac{dc_2}{dt} = k_1 c_1 - \beta_1 c_2 - k_2 c_2, \quad \frac{dc_{n-1}}{dt} = k_{n-2} c_{n-2} - k_{n-1} c_{n-1},$$

$$\frac{dc_3}{dt} = k_2 c_2 - k_3 c_3, \qquad \frac{dc_n}{dt} = k_{n-1} c_{n-1},$$

* В ранее опубликованной работе по теории последовательной мономол ной реакции [12] было приведено недостаточно литературы, в силу чего мож житься мнение, что приоритет в решении дифференциальных уравнений прин авторам. Считаем необходимым подчеркнуть, что нами использован только прием решения дифференциальных уравнений на основе операционного метод менением преобразования Лапласа — Карсона. В настоящей статье приводит полный список литературы, чем восполняется допущенный ранее авторами

$_1 = k'_1 z$; $k_2 = k'_2 z, \ldots, k_{n-1} = k'_{n-1} z$ и $\beta_1 = \beta'_1 z$ — условные скоростные оянные; $k'_1, k'_2, k'_3, \ldots, k'_{n-1}$ и β'_1 — абсолютные скоростные постоян- $c_1, c_2, c_3, c_4, \ldots, c_{n-1}, c_n$ — текущие концентрации веществ $A_1, A_2,$ $_4, \ldots, A_{n-1}, A_n$ соответственно, t — время.

равнения (1) представляют собой систему линейных дифференциаль- уравнений с постоянными коэффициентами, и для их решения гся возможность применить операторный метод с использованием бразования Лапласа — Карсона. Как известно, этот метод сводится му, что сначала разыскивают не сами неизвестные функции гиналы), а соответствующие им преобразованные по Лапласу — Кар- функции (изображения); при переходе от оригиналов к изображе- система дифференциальных уравнений заменяется системой алге- ческих уравнений, которая решается обычным способом; далее, от ченных изображений искомых функций переходят вновь к оригина- (используя готовые таблицы).

нашем случае при указанных выше начальных условиях ($c_2 = c_2^0$, $c_3 = c_4 = \ldots = c_{n-1} = c_n = 0$ при $t = 0$) дифференциальные уравне- (1) после перехода к преобразованным функциям примут следую- вид:

$$
\begin{aligned}
pc_1 &= \beta_1 c_2 - k_1 c_1, \\
pc_2 - pc_2^0 &= k_1 c_1 - \beta_1 c_2 - k_2 c_2, \\
pc_3 &= k_2 c_2 - k_3 c_3, \\
pc_4 &= k_3 c_3 - k_4 c_4, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
pc_{n-1} &= k_{n-2} c_{n-2} - k_{n-1} c_{n-1}, \\
pc_n &= k_{n-1} c_{n-1}.
\end{aligned}
\tag{2}
$$

здесь p является оператором, который означает символ производной времени t и рассматривается как некоторая комплексная величина, деляющая в своем течении путь интегрирования в преобразовании ласа — Карсона.

Для упрощения письма преобразованные функции написаны так же, и оригиналы.

Решение системы алгебраических уравнений (2) дает

$$
\begin{aligned}
c_1 &= \frac{p\beta_1 c_2^0}{p^2 + p(\beta_1 + k_1 + k_2) + k_1 k_2}, \\
c_2 &= \frac{p(p + k_1) c_2^0}{p^2 + p(\beta_1 + k_1 + k_2) + k_1 k_2}, \\
c_3 &= \frac{p(p + k_1) k_2 c_2^0}{(p + k_3)[p^2 + p(\beta_1 + k_1 + k_2) + k_1 k_2]}, \\
c_4 &= \frac{p(p + k_1) k_2 k_3 c_2^0}{(p + k_3)(p + k_4)[p^2 + p(\beta_1 + k_1 + k_2) + k_1 k_2]}, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
c_{n-1} &= \frac{p(p + k_1) k_2 k_3 \ldots k_{n-2} c_2^0}{(p + k_3)(p + k_4)\ldots(p + k_{n-1})[p^2 + p(\beta_1 + k_1 + k_2) + k_1 k_2]}, \\
c_n &= \frac{(p + k_1) k_2 k_3 \ldots k_{n-2} k_{n-1} c_2^0}{(p + k_3)(p + k_4)\ldots(p + k_{n-1})[p^2 + p(\beta_1 + k_1 + k_2) + k_1 k_2]}.
\end{aligned}
\tag{3}
$$

Переходя от преобразованных функций к оригиналам, находим

$$c_1 = \beta_1 c_2^0 \left[\frac{e^{-\gamma_1 t}}{\gamma_2 - \gamma_1} + \frac{e^{-\gamma_2 t}}{\gamma_1 - \gamma_2} \right],$$

$$c_2 = c_2^0 \left[\frac{(k_1 - \gamma_1) e^{-\gamma_1 t}}{\gamma_2 - \gamma_1} + \frac{(k_1 - \gamma_2) e^{-\gamma_2 t}}{\gamma_1 - \gamma_2} \right],$$

$$c_3 = k_2 c_2^0 \left[\frac{(k_1 - \gamma_1) e^{-\gamma_1 t}}{(\gamma_2 - \gamma_1)(k_3 - \gamma_1)} + \frac{(k_1 - \gamma_2) e^{-\gamma_2 t}}{(\gamma_1 - \gamma_2)(k_3 - \gamma_2)} + \frac{(k_1 - k_3) e^{-k_3 t}}{(\gamma_1 - k_3)(\gamma_2 - k_3)} \right],$$

$$c_4 = k_2 k_3 c_2^0 \left[\frac{(k_1 - \gamma_1) e^{-\gamma_1 t}}{(\gamma_2 - \gamma_1)(k_3 - \gamma_1)(k_4 - \gamma_1)} + \frac{(k_1 - \gamma_2) e^{-\gamma_2 t}}{(\gamma_1 - \gamma_2)(k_3 - \gamma_2)(k_4 - \gamma_2)} + \right.$$

$$\left. + \frac{(k_1 - k_3) e^{-k_3 t}}{(\gamma_1 - k_3)(\gamma_2 - k_3)(k_4 - k_3)} + \frac{(k_1 - k_4) e^{-k_4 t}}{(\gamma_1 - k_4)(\gamma_2 - k_4)(k_3 - k_4)} \right],$$

. . . . . .

$$c_{n-1} = k_2 k_3 \ldots k_{n-2} c_2^0 \left[\frac{(k_1 - \gamma_1) e^{-\gamma_1 t}}{(\gamma_2 - \gamma_1)(k_3 - \gamma_1)(k_4 - \gamma_1) \ldots (k_{n-1} - \gamma_1)} + \right.$$

$$+ \frac{(k_1 - \gamma_2) e^{-\gamma_2 t}}{(\gamma_1 - \gamma_2)(k_3 - \gamma_2)(k_4 - \gamma_2) \ldots (k_{n-1} - \gamma_2)} +$$

$$+ \frac{(k_1 - k_3) e^{-k_3 t}}{(\gamma_1 - k_3)(\gamma_2 - k_3)(k_4 - k_3) \ldots (k_{n-1} - k_3)} +$$

$$+ \frac{(k_1 - k_4) e^{-k_4 t}}{(\gamma_1 - k_4)(\gamma_2 - k_4)(k_3 - k_4) \ldots (k_{n-1} - k_4)} + \ldots$$

$$\left. \ldots + \frac{(k_1 - k_{n-1}) e^{-k_{n-1} t}}{(\gamma_1 - k_{n-1})(\gamma_2 - k_{n-1})(k_3 - k_{n-1}) \ldots (k_{n-2} - k_{n-1})} \right],$$

$$c_n = c_2^0 \left[1 - \frac{k_2 k_3 \ldots k_{n-1} (k_1 - \gamma_1) e^{-\gamma_1 t}}{\gamma_1 (\gamma_2 - \gamma_1)(k_3 - \gamma_1) \ldots (k_{n-1} - \gamma_1)} - \right.$$

$$- \frac{k_2 k_3 \ldots k_{n-1} (k_1 - \gamma_2) e^{-\gamma_2 t}}{\gamma_2 (\gamma_1 - \gamma_2)(k_3 - \gamma_2) \ldots (k_{n-1} - \gamma_2)} -$$

$$- \frac{k_2 k_4 k_5 \ldots k_{n-1} (k_1 - k_3) e^{-k_3 t}}{(\gamma_1 - k_3)(\gamma_2 - k_3)(k_4 - k_3) \ldots (k_{n-1} - k_3)} - \ldots$$

$$\left. \ldots - \frac{k_2 k_3 \ldots k_{n-2} (k_1 - k_{n-1}) e^{-k_{n-1} t}}{(\gamma_1 - k_{n-1})(\gamma_2 - k_{n-1})(k_3 - k_{n-1}) \ldots (k_{n-2} - k_{n-1})} \right],$$

где

$$\gamma_1 = \frac{1}{2} [\beta_1 + k_1 + k_2 + \sqrt{(\beta_1 + k_1 + k_2)^2 - 4k_1 k_2}],$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{2} [\beta_1 + k_1 + k_2 - \sqrt{(\beta_1 + k_1 + k_2)^2 - 4k_1 k_2}].$$

Каждая из условных скоростных постоянных $k_1, k_2, \ldots, k_{n-}$ равна произведению абсолютной константы скорости на одну и величину z, поэтому по соотношению условных скоростных посто можно узнать соотношения абсолютных констант скорости.

Выразим все константы скорости через первую из них

$$\frac{k_i'}{k_1'} = \frac{k_i z}{k_1 z} = \frac{k_i}{k_1} = a_i,$$

$$\frac{\beta_1'}{k_1'} = \frac{\beta_1 z}{k_1 z} = \frac{\beta_1}{k_1} = b_1,$$

где $i = 1, 2, 3, \ldots, n-1$.

Заменяя в уравнениях (4) k_i и β_1 соответствующими значениями по енствам (5), будем иметь

$$c_1 = b_1 c_2^0 \left[\frac{e^{-g_1 k_1 t}}{g_2 - g_1} + \frac{e^{-g_2 k_1 t}}{g_1 - g_2} \right],$$

$$c_2 = c_2^0 \left[\frac{(1-g_1)\, e^{-g_1 k_1 t}}{g_2 - g_1} + \frac{(1-g_2)\, e^{-g_2 k_1 t}}{g_1 - g_2} \right], \tag{6}$$

$$c_3 = a_2 c_2^0 \left[\frac{(1-g_1)\, e^{-g_1 k_1 t}}{(g_2-g_1)(a_3-g_1)} + \frac{(1-g_2)\, e^{-g_2 k_1 t}}{(g_1-g_2)(a_3-g_2)} + \frac{(1-a_3)\, e^{-a_3 k_1 t}}{(g_1-a_3)(g_2-a_3)} \right],$$

$$c_4 = a_2 a_3 c_2^0 \left[\frac{(1-g_1)\, e^{-g_1 k_1 t}}{(g_2-g_1)(a_3-g_1)(a_4-g_1)} + \frac{(1-g_2)\, e^{-g_2 k_1 t}}{(g_1-g_2)(a_3-g_2)(a_4-g_2)} + \right.$$

$$\left. + \frac{(1-a_3)\, e^{-a_3 k_1 t}}{(g_1-a_3)(g_2-a_3)(a_4-a_3)} + \frac{(1-a_4)\, e^{-a_4 k_1 t}}{(g_1-a_4)(g_2-a_4)(a_3-a_4)} \right],$$

. . . . . .

$$c_{n-1} = a_2 a_3 \ldots, a_{n-2} c_2^0 \left[\frac{(1-g_1)\, e^{-g_1 k_1 t}}{(g_2-g_1)(a_3-g_1)(a_4-g_1)\ldots(a_{n-1}-g_1)} + \right.$$

$$+ \frac{(1-g_2)\, e^{-g_2 k_1 t}}{(g_1-g_2)(a_3-g_2)(a_4-g_2)\ldots(a_{n-1}-g_2)} +$$

$$+ \frac{(1-a_3)\, e^{-a_3 k_1 t}}{(g_1-a_3)(g_2-a_3)(a_4-a_3)\ldots(a_{n-1}-a_3)} + \ldots$$

$$\left. \ldots + \frac{(1-a_{n-1})\, e^{-a_{n-1} k_1 t}}{(g_1-a_{n-1})(g_2-a_{n-1})(a_3-a_{n-1})\ldots(a_{n-2}-a_{n-1})} \right],$$

$$c_n = c_2^0 \left[1 - \frac{a_2 a_3 \ldots a_{n-1} (1-g_1)\, e^{-g_1 k_1 t}}{g_1 (g_2-g_1)(a_3-g_1)(a_4-g_1)\ldots(a_{n-1}-g_1)} - \right.$$

$$- \frac{a_2 a_3 \ldots a_{n-1} (1-g_2)\, e^{-g_2 k_1 t}}{g_2 (g_1-g_2)(a_3-g_2)(a_4-g_2)\ldots(a_{n-1}-g_2)} -$$

$$- \frac{a_2 a_4 a_5 \ldots a_{n-1} (1-a_3)\, e^{-a_3 k_1 t}}{(g_1-a_3)(g_2-a_3)(a_4-a_3)\ldots(a_{n-1}-a_3)} - \ldots$$

$$\left. \ldots - \frac{a_2 a_3 \ldots a_{n-2} (1-a_{n-1})\, e^{-a_{n-1} k_1 t}}{(g_1-a_{n-1})(g_2-a_{n-1})(a_3-a_{n-1})\ldots(a_{n-2}-a_{n-1})} \right].$$

$$g_1 = \frac{\gamma_1}{k_1} = \frac{1}{2} \left[1 + b_1 + a_2 + \sqrt{(1+b_1+a_2)^2 - 4a_2} \right],$$

$$g_2 = \frac{\gamma_2}{k_1} = \frac{1}{2} \left[1 + b_1 + a_2 - \sqrt{(1+b_1+a_2)^2 - 4a_2} \right].$$

Полученные формулы могут быть непосредственно использованы о для определения состава продуктов по заданным константам ско- ти реакций, либо для определения констант скорости реакций по денному опытным путем составу продуктов.

Величины $c_1, c_3, c_4, \ldots, c_{n-1}$ принимают максимальные значения $c_{1,m}$, , $c_{4,m}, \ldots, c_{n-1,m}$, когда

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{dc_3}{dt} = \frac{dc_4}{dt} = \ldots = \frac{dc_{n-1}}{dt} = 0. \tag{7}$$

Из уравнений (1), (7) и (5) находим

$$\beta_1 c_2 = k_1 c_{1,m}, \qquad \text{или} \qquad b_1 c_2 = c_{1,m},$$
$$k_2 c_2 = k_3 c_{3,m}, \qquad a_2 c_2 = a_3 c_{3,m},$$
$$k_3 c_3 = k_4 c_{4,m}, \qquad a_3 c_3 = a_4 c_{4,m},$$
$$\cdots\cdots\cdots \qquad \cdots\cdots\cdots$$
$$k_{n-2} c_{n-2} = k_{n-1} c_{n-1,m} \qquad a_{n-2} c_{n-2} = a_{n-1} c_{n-1,m}.$$

Эти закономерности облегчают решение указанных выше зад в частности упрощается определение скоростных постоянных, е известен состав исследуемой системы для тех моментов времени, ко отдельные компоненты достигают максимальных значений.

Обратимо-последовательная реакция с двумя обратимыми ступеня В нижеписанной схеме реакции между веществами $A_1 - A_2$ $A_2 - A_3$ осуществляются обратимые реакции, а между веществ $A_3 - A_4$, $A_4 - A_5, \ldots, A_{n-1} - A_n$ — необратимые:

$$A_1 \underset{\beta_1}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A_2 \underset{\beta_2}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} A_3 \xrightarrow{k_3} A_4 \xrightarrow{k_4} \ldots \xrightarrow{k_{n-2}} A_{n-1} \xrightarrow{k_{n-1}} A_n.$$

В качестве исходного принимаем вещество A_3 с начальной кон трацией c_3^0, а в качестве реагента по-прежнему вещество B с пост ной концентрацией z для всех ступеней.

Дифференциальные уравнения указанной реакции могут быть з саны следующим образом:

$$\frac{dc_1}{dt} = \beta_1 c_2 - k_1 c_1,$$
$$\frac{dc_2}{dt} = k_1 c_1 + \beta_2 c_3 - \beta_1 c_2 - k_2 c_2,$$
$$\frac{dc_3}{dt} = k_2 c_2 - \beta_2 c_3 - k_3 c_3,$$
$$\frac{dc_4}{dt} = k_3 c_3 - k_4 c_4,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\frac{dc_{n-1}}{dt} = k_{n-2} c_{n-2} - k_{n-1} c_{n-1},$$
$$\frac{dc_n}{dt} = k_{n-1} c_{n-1}.$$

Не вдаваясь в подробности решений этих уравнений *, окончатель формулы для определения количества каждого компонента, нахо гося в системе к моменту времени t, имеют вид:

$$c_1 = \beta_1 \beta_2 c_3^0 \left[\frac{e^{-\gamma_1 t}}{(\gamma_2 - \gamma_1)(\gamma_3 - \gamma_1)} + \frac{e^{-\gamma_2 t}}{(\gamma_1 - \gamma_2)(\gamma_3 - \gamma_2)} + \frac{e^{-\gamma_3 t}}{(\gamma_1 - \gamma_3)(\gamma_2 - \gamma_3)} \right],$$

$$c_2 = \beta_2 c_3^0 \left[\frac{(k_1 - \gamma_1) e^{-\gamma_1 t}}{(\gamma_2 - \gamma_1)(\gamma_3 - \gamma_1)} + \frac{(k_1 - \gamma_2) e^{-\gamma_2 t}}{(\gamma_1 - \gamma_2)(\gamma_3 - \gamma_2)} + \frac{(k_1 - \gamma_3) e^{-\gamma_3 t}}{(\gamma_1 - \gamma_3)(\gamma_2 - \gamma_3)} \right],$$

$$c_3 = c_3^0 \left[\frac{(k_1 - \gamma_1)(\beta_1 + k_2 - \gamma_1) - k_1 \beta_1}{(\gamma_2 - \gamma_1)(\gamma_3 - \gamma_1)} e^{-\gamma_1 t} + \frac{(k_1 - \gamma_2)(\beta_1 + k_2 - \gamma_2) - k_1 \beta_1}{(\gamma_1 - \gamma_2)(\gamma_3 - \gamma_2)} e^{-} \right.$$
$$\left. + \frac{(k_1 - \gamma_3)(\beta_1 + k_2 - \gamma_3) - k_1 \beta_1}{(\gamma_2 - \gamma_3)(\gamma_2 - \gamma_3)} e^{-\gamma_3 t} \right],$$

* Как и в предыдущем случае, уравнения решены с применением операци исчисления.

$$c_4 = k_3 c_3^0 \left\{ \frac{[(k_1-\gamma_2)(\beta_1+k_2-\gamma_1)-k_1\beta_1]\, e^{-\gamma_2 t}}{(\gamma_2-\gamma_1)(\gamma_3-\gamma_1)(k_4-\gamma_1)} + \right.$$

$$+ \frac{[(k_1-\gamma_2)(\beta_1+k_2-\gamma_2)-k_1\beta_1])\, e^{-\gamma_2 t}}{(\gamma_1-\gamma_2)(\gamma_3-\gamma_2)(k_4-\gamma_2)} +$$

$$\left. \frac{[(k_1-\gamma_3)(\beta_1+k_2-\gamma_3)-k_1\beta_1)]\, e^{-\gamma_3 t}}{(\gamma_1-\gamma_3)(\gamma_2-\gamma_3)(k_4-\gamma_3)} + \frac{[(k_1-k_4)(\beta_1+k_2-k_4)-k_1\beta_1)]\, e^{-k_4 t}}{(\gamma_1-k_4)(\gamma_2-k_4)(\gamma_3-k_4)} \right\},$$

. . . . . .

$$c_{n-1} = k_3 k_4 \ldots k_{n-2} c_3^0 \left\{ \frac{[(k_1-\gamma_1)(\beta_1+k_2-\gamma_1)-k_1\beta_1])\, e^{-\gamma_1 t}}{(\gamma_2-\gamma_1)(\gamma_3-\gamma_1)(k_4-\gamma_1)\ldots(k_{n-1}-\gamma_1)} + \right.$$

$$+ \frac{[(k_1-\gamma_2)(\beta_1+k_2-\gamma_2)-k_1\beta_1]\, e^{-\gamma_2 t}}{(\gamma_1-\gamma_2)(\gamma_3-\gamma_2)(k_4-\gamma_2)\ldots(k_{n-1}-\gamma_2)} +$$

$$+ \frac{[(k_1-\gamma_3)(\beta_1+k_2-\gamma_3)-k_1\beta_1]\, e^{-\gamma_3 t}}{(\gamma_1-\gamma_3)(\gamma_2-\gamma_3)(k_4-\gamma_3)\ldots(k_{n-1}-\gamma_3)} +$$

$$+ \frac{[(k_1-k_4)(\beta_1+k_2-k_4)-k_1\beta_1]\, e^{-k_4 t}}{(\gamma_1-k_4)(\gamma_2-k_4)(\gamma_3-k_4)\ldots(k_{n-1}-k_4)} + \ldots$$

$$\left. \ldots + \frac{[(k_1-k_{n-1})(\beta_1+k_2-k_{n-1})-k_1\beta_1]\, e^{-k_{n-1} t}}{(\gamma_1-k_{n-1})(\gamma_2-k_{n-1})(\gamma_3-k_{n-1})\ldots(k_{n-2}-k_{n-1})} \right\},$$

$$c_n = c_3^0 \left\{ 1 - \frac{k_3 k_4 \ldots k_{n-1}\,[(k_1-\gamma_1)(\beta_2+k_2-\gamma_1)-k_1\beta_1]\, e^{-\gamma_1 t}}{\gamma_1(\gamma_2-\gamma_1)(\gamma_3-\gamma_1)(\gamma_4-\gamma_1)\ldots(k_{n-1}-\gamma_1)} - \right.$$

$$- \frac{k_3 k_4 \ldots k_{n-1}\,[(k_1-\gamma_2)(\beta_1+k_2-\gamma_2)-k_1\beta_1]\, e^{-\gamma_2 t}}{\gamma_2(\gamma_1-\gamma_2)(\gamma_3-\gamma_2)(k_4-\gamma_2)\ldots(k_{n-1}-\gamma_2)} -$$

$$- \frac{k_3 k_4 \ldots k_{n-1}\,[(k_1-\gamma_3)(\beta_1+k_2-\gamma_3)-k_1\beta_1]\, e^{-\gamma_3 t}}{\gamma_3(\gamma_1-\gamma_3)(\gamma_2-\gamma_3)(k_4-\gamma_3)\ldots(k_{n-1}-\gamma_3)} -$$

$$- \frac{k_3 k_5 k_6 \ldots k_{n-1}\,[(k_1-k_4)(\beta_1+k_2-k_4)-k_1\beta_1]\, e^{-k_4 t}}{(\gamma_1-k_4)(\gamma_2-k_4)(\gamma_3-k_4)\ldots(k_{n-1}-k_4)} - \ldots$$

$$\left. \ldots - \frac{k_3 k_4 \ldots k_{n-2}\,[(k_1-k_{n-1})(\beta_1+k_2-k_{n-1})-k_1\beta_1]\, e^{-k_{n-1} t}}{(\gamma_1-k_{n-1})(\gamma_2-k_{n-1})(\gamma_3-k_{n-1})\ldots(k_{n-2}-k_{n-1})} \right\},$$

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ — корни кубического уравнения с обратным знаком. $-\gamma^2(k_1+k_2+k_3+\beta_1+\beta_2)+\gamma(k_1k_2+k_1k_3+k_2k_3+k_1\beta_2+k_3\beta_1+\beta_1\beta_2)-k_1k_2k_3=0$.

Частные примеры использования указанных кинетических уравнений приведены в наших последующих статьях.

Выводы

1. Дано решение дифференциальных уравнений обратимо-последовательных реакций с одной и двумя обратимыми ступенями. При решении этих уравнений использован операторный метод с применением образований Лапласа — Карсона.
2. Найдены условия, при которых отдельные продукты реакции достигают максимальных значений.

УФАН, Свердловск

Поступила
25.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

F. Kaufler, Z. phys. Chem., A55, 502, 1906.
E. Abel, Z. phys. Chem., A56, 558, 1906.
A. Раковский, Z. phys. Chem., A57, 321, 1906.

4. P. Gruner, Ann. Physik, 19, 174, 1906.
5. Handbuch, Experimental Physik, 15, 660, 1928.
6. Б. В. Ерофеев, Ж. физ. химии, 24, 721, 1950.
7. G. W Vriens, Industr. and Engng Chem., 46, 669, 1954.
8. А. П. Мурин, Введение в радиоактивность, Изд-во ЛГУ, 1955.
9. A. Westman, D. B. De Lury, Canad. J. Chem., 34, 1134, 1956.
10. В. Г. Плюснин, Химическая переработка нефтяных углеводородов, Всесоюзного совещания по комплексной химической переработке нефтяных га Изд-во АН СССР, 1956, стр. 397.
11. D. H. McDaniel, Ch. R. Smoot, J. Phys. Chem., 60, 966, 1956.
12. В. Г. Плюснин, Н. М. Родигин, Ж. физ. химии, 31, 2066, 1957.
13. L. Gold, J. Phys. Chem., 62, 362, 1958.

CORRELATIONS IN THE SUBSTITUTION OF BENZENE HYDROGENS BY ALKYL GROUPS

IX. KINETIC EQUATIONS OF SOME CONSECUTIVE MONOMOLECULAR REVERSIBLE REACTIONS

N. M. Rodigin, *E. P. Babin* and *V. G. Plusnin* (*Sverdlovsk*)

Summary

A solution has been given of the differential equations of consecutive reversible tions with one or two reversible stages. The solution was made with the aid of the ope method, employing Laplace — Karson transformations. Conditions have been foun maximum values of the yields of some reaction products.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 5

СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ОЗОНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Н. А. Славинская, В. Е. Казакевич, С. А. Каменецкая, В. М. Чередниченко и С. Я. Пшежецкий

В работе С. А. Каменецкой и С. Я. Пшежецкого [1] было показано, что итические условия воспламенения озона и его смесей с кислородом тветствуют кинетике медленной реакции его разложения. Вычисленные чения нижнего предела и критерия воспламенения на основе теории лового воспламенения Н. Н. Семенова и кинетических данных, уста-ленных в работе [2], оказались в удовлетворительном соответствии пытом.

Представляет интерес выяснить, имеется ли такое же соответствие ду кинетикой медленной реакции и скоростью горения озона. До по-днего времени относительно скорости горения озона в литературе име-ь только ограниченные данные [3], поэтому мы провели измерения рости распространения пламени в нескольких смесях озона с кислоро-. Скорость распространения пламени измерялась в горизонтальной бе. Ввиду малой актиничности пламен был применен фотоэлектрический од фиксации прохождения пламени.

После проведения этих измерений были опубликованы данные [4], ученные методом горелки, а также теоретический расчет скорости горе-озона [5]. Сопоставление этих данных с нашими приводится ниже.

Экспериментальная часть

Методика. Измерения производились при атмосферном давлении в горизон-ной стеклянной трубке с внутренним диаметром 22,5 *мм*. Поджигание смеси про-дилось у открытого конца трубки электрической искрой. Озон получался из элек-итического кислорода в озонаторах типа Сименса. Подробное описание методики чения озона описано в статьях [1,2].

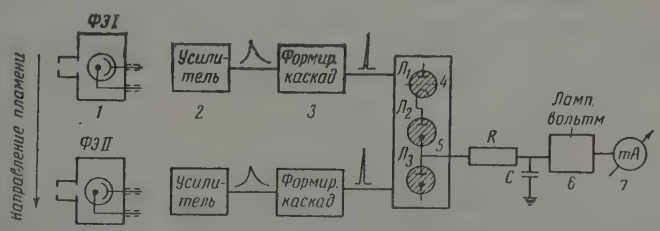


Рис. 1. Принципиальная схема для измерения скорости распространения пламени: *1* — фотоэлементы; *2* — усилители импульсов; *3* — формирующие каскады; *4* — зарядная лампа; *5* — стабиловольты; *6* — ламповый вольтметр; *7* — миллиамперметр

Применялось следующее устройство измерительной системы (рис. 1). В двух ме-реакционной трубки укреплены фотоэлементы в светонепроницаемых кольцевых усах. Последние служат также электрическими экранами. Свет от фронта пламени одит через две диафрагмы и попадает на фотоэлемент. Наличие диафрагм ечивает параллельность пучка света, отсутствие сигналов от бликов. Импульс, ющийся фотоэлементом, усиливается. После усиления передний фронт импульса

становится крутым (порядка нескольких *мк* сек.). Формирующий каскад, где менена триггерная схема, формирует крутой узкий импульс путем дифференциро и ограничения выходного импульса триггера. Узкий импульс совпадает с импул полученным с фотоэлемента в пределах 1—2 μсек.

Узкий импульс открывает зарядную лампу $Л_1$, которая зажигает стабило $Л_2$ и $Л_3$. Постоянное напряжение со стабиловольтов заряжает емкость C через с тивление R. Величина RC подобрана так, что за время до 3 сек. заряд емкости п ходит по линейному закону.

При прохождении фронта пламени мимо второго фотоэлемента срабатывает же канал, который запирает зарядную лампу. На емкости C остается то напряж до которого она успела зарядиться за время прохождения фронта пламени м фотоэлементами. Напряжение измеряется ламповым вольтметром, собранным по ба ной схеме. Выходным прибором служит миллиамперметр, шкала которого дуирована в относительных единиц единицах времени. Так как вычислени мальной скорости из скорости распро нения пламени в трубе требует знания чины поверхности фронта пламени, м ределили последнюю фотографирова скоростной кинокамерой фронта бу кислородных смесей, имеющих пример же величину скорости распростран что и озоно-кислородные пламена. И из этого, можно было считать, что иск ние фронта пламени в обоих случаях приблизительно одинаково*. Среднее чение отношения поверхности фронта мени $s_{фр}$ к сечению трубки s равно 5,8. Значение $s_{фр}/s = 5{,}8$ использовалось пам вычислении нормальной скорости горения смесей озона с кислородом, по форм

O_3, % объемн.,	u, см/сек	$u_н$, см/сек	O_3, % объемн.,	u, см/сек	$u_н$, см/сек
26	220	38	39	600	104
28	200	35	40	710	122
33	700	120	40	920	160
35	700	120	44	750	130
37,5	800	140	45	880	152

$$u_н = u\frac{s}{s_{фр}}.$$

Результаты измерений. Полученные данные приве в таблице. На рис. 2 эти данные сопоставлены с величинами, получе ми в работах [3] и [4]. Величины $u_н$, полученные нами и в этих раб тремя различными методами, хорошо согласуются между собой.

Предположение о неизменности кинетики реакции при перехо горению позволяет произвести теоретический расчет скорости горе основываясь на кинетических данных. Такой расчет был провед работе [5] и привел к удовлетворительному соответствию с дан работы [4].

Представляет также интерес произвести аналогичный расчет в ближении, соответствующем теории Зельдовича — Франк-Каменецк Семенова [7], исходя из наших кинетических данных [2].

Условием применимости приближенной теории является выпол неравенства

$$\frac{RT}{E} \leqslant 0{,}1,$$

где T — температура горения, E — энергия активации.

Принимая для энергии активации согласно [2] величину 24,5 получаем для этого критерия величины от 0,085 до 0,223 для см содержащих от 18 до 100% озона. Для концентраций, при которых в водились наши измерения (от 26 до 45% O_3), среднее значение кри $\sim 0{,}1$.

Таким образом, применение приближенных уравнений теории в д случае допустимо.

---

* Среднее значение скорости распространения пламени в смеси 3,52% бу воздухом, измеренное нами, равно 2,3±0,1 *м/сек*. Нормальная скорость горе ставляет 0,40 *м/сек*. По измерениям [6] эта величина равна 0,397 *м/сек*.

Расчет скорости горения производится по уравнению

$$u_н = \sqrt{\frac{2\lambda^* C^{*2}_p (ka_0)}{\rho_0 L^3} e^{-E/RT_г} \left(\frac{RT_г^2}{E}\right)^3 \left(\frac{T_0}{T_г}\right)^2 \left(\frac{A}{B}\right)^2 \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}, \quad (3)$$

$u_н$ — нормальная скорость горения (*см/сек*); λ^* — коэффициент теплопроводности продуктов горения; C^*_p — теплоемкость продуктов горения; — предэкспоненциальный множитель уравнения рениуса; a_0 — начальная концентрация озона; =24,5 *ккал/моль*; ρ_0 — плотность смеси исходных ществ; L — тепловой эффект реакции; T_0 — нальная температура смеси; $T_г$ — температура ения; $A/B = \lambda/C_p \rho D$; D — коэффициент диффии озона в кислороде; n_1 и n_2 — числа молей одных веществ и продуктов реакции соотственно.

При расчете было принято согласно [2],

$$w = 2{,}5 \cdot 10^{-8} e^{-24500/T} a_0^2 \text{ молекул/см}^3\text{сек}. \quad (4)$$

чения величин λ, λ^* и D были вычислены по внениям, приведенным в статье [8]. Значение енциала межмолекулярного взаимодействия в не E и величина эффективного газокинетичего диаметра r_0 были рассчитаны по приблиным формулам [9] из величин критических стант озона [10]. Величины теплового эффекта теплоемкости C_p взяты из таблиц [11]. Температы горения были рассчитаны в адиабатическом ближении с учетом диссоциации кислорода. ультаты расчета приведены на рис. 2.

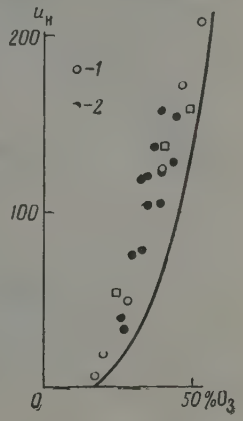


Рис. 2. Зависимость нормальной скорости горения от процентного содержания O_3 в озоно-кислородной смеси. *1* — данные [4]; *2* — наши данные

Рассчитанная зависимость $u_н$ от состава смеси примерно соответствует тной. Однако вычисленные абсолютные величины меньше опытных ений.

Сопоставление с расчетом [5] показывает, что в принятом там приблии вычисленные значения отличаются от опытных в противоположсторону. В то же время величина отклонений от опытных значений ше, чем в приближении, соответствующем уравнению (3).

Что касается проведенного в работе [5] расчета скорости горения коконцентрированных смесей озона с кислородом, то, как следует из ты [2], в этом случае, по-видимому, нужно пользоваться другим значеи энергии активации. Поэтому возможно, что ход приведенной в статье кривой зависимости $u_н$ от содержания озона в области больших конраций может быть несколько иным.

Сопоставляя результаты, полученные в работах [4] и [5], и наши, можделать заключение, что скорость горения озона в кислородных смесях ветствует кинетике реакции термического разложения озона.

Выводы

змерена скорость горения озона в озоно-кислородных смесях в горизальной трубе фотоэлектрическим методом.

ак показывают расчеты, на основании тепловой теории распространя пламени скорость горения озона находится в соответствии с кинеи реакции его термического распада.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
25. V. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Каменецкая и С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии, 32, 1958.
2. С. Я. Пшежецкий, Н. М. Морозов, С. А. Каменецк В. И. Сирятская, Е. И. Грибова, Ж. физ. химии, 33, 2306,
3. Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ИИЛ, М.,
4. A. G. Streng, and A. V. Grosse, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1517,
5. T. Karman, Sixth Symposium on Combustion, New York, 1957.
6. M. Gerstein, J. Amer. Chem. Soc., 73, 418, 1950.
7. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, Ж. физ. хи 12, 100, 1938; Н. Н. Семенов, Успехи физ. наук, 24, 433, 1940.
8. J. O. Hirshfelder, R. B. Bird, E. L. Spotz. J. Chem. Phys 968, 1948.
9. J. O. Hirshfelder, R. B. Bird, E. L. Spotz, Chem. Rev., 44 1949.
10. Birdsall, Jenkins, J. Chem. Phys., 20, 1158, 1952.
11. H. Zeise, Thermodynamik, B. III/1, Tabellen, Leipzig, 1954.

THE BURNING VELOCITV OF OZONE-OXYGEN MIXTURES

N. A. Slavinskaya, V.E. Kazakevich, S. A. Kamenetskaya, V. M. Cherednichenko and *S. J. Pshezhetskiĭ*

Summary

The burning velocity of ozone-oxygen mixtures of various composition ha determined in a horizontal tube with the aid of a photoelectri cdevice. The vel in conformity with the kinetics of the previously studied decomposition of The dependence of the burning velocity on the composition approximately calc by means of the Zel'dovich—Frank-Kamenetskiĭ—Semenov equations correspon experiment, the calculated absolute values, however, being lower than the measured

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 5

ЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

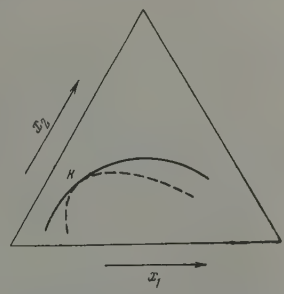
III. О ФОРМЕ СПИНОДАЛИ В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

А. В. Сторонкин и А. И. Русанов

термодинамической теории критических явлений в бинарных систе- важное место занимает исследование формы спинодали в критической е. Изучение формы спинодали, независимо от исследования бинодали, оляет вывести термодинамические неравенства, определяющие тип ической точки бинарной системы, а сравнение кривизны бинодали и одали в критической точке приводит к практически важным количе- ным выводам о соотношении метастабильной и лабильной областей естности критической точки [1]. В настоящей работе эти вопросы раз- ются применительно к тройным системам.

пинодалью называется геометрическое ме- точек на диаграмме состояния системы, деляющих границу устойчивости относи- ю непрерывных изменений фазы. В случае компонентной системы уравнение, характе- ющее границу устойчивости относительно рывных изменений, может быть записано ющим образом:

$$U_2 \equiv \begin{vmatrix} \zeta_{11}, & \zeta_{12} \\ \zeta_{12}, & \zeta_{22} \end{vmatrix} = 0, \qquad (1)$$



Расположение бинодали и спинодали на концентрационной диаграмме

— молярный термодинамический потен- Гиббса,

$$\zeta_{ik} \equiv (\partial^2\zeta/\partial x_i \partial x_k)_{P,T}, \qquad (1)$$

молярная доля i-го компонента, P — давление, T — температура. критической точке к уравнению (1) прибавляется условие

$$U_2^{(к)} \equiv \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(к)}, & \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(к)} \\ \zeta_{12}^{(к)}, & \zeta_{22}^{(к)} \end{vmatrix} = 0. \qquad (2)$$

им индексом (к) мы будем отмечать величины, относящиеся к кри- кой фазе.

авнение (1) снижает число степеней свободы тройной однофазной ы до трех. Если к этому уравнению добавить условия постоянства ния и температуры или любые другие два условия, дающие связь параметрами состояния, то число степеней свободы будет равно це, а спинодаль будет изображаться соответствующими кривыми аграмме состояния системы. Рассмотрим некоторые из этих кривых.

орма изотермо-изобарической кривой гра- ы устойчивости в критической точке трех- понентной системы. При постоянстве давления и тем-

пературы спинодаль изображается кривой, расположенной в плоск $x_1 - x_2$ (пунктирная кривая на рисунке). Уравнение этой кривой м получить из (1), дифференцируя U_2 при условии постоянства давлен температуры:

$$\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)_{P,T,x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)_{P,T,x_1} dx_2 = 0.$$

Отсюда

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{спин.},P,T} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{dx_1}\right)_{P,T,x_2}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)_{P,T,x_1}}.$$

В критической точке уравнение изотермо-изобарической кривой гра устойчивости принимает следующий вид:

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{\text{спин.},P,T} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}_{P,T,x_2}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}_{P,T,x_1}}.$$

Используя (2), можно преобразовать уравнение (4) следующим обр

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{\text{спин.},P,T} = -\frac{\zeta^{(\text{к})}_{12}}{\zeta^{(\text{к})}_{22}}.$$

Уравнение (5) совпадает с уравнением изотермо-изобары сосущест ния двух фаз тройной системы в критической точке [2] и свидетельс о том, что на изотермо-изобарической диаграмме биподаль и спин касаются друг друга в критической точке (рисунок). Величину прои ной, определяемой формулами (4) и (5), будем обозначать в дальне для краткости буквой k.

Для того чтобы исследовать форму изотермо-изобарической кр границы устойчивости в критической точке, нам необходимо теперь выражение для второй производной от x_2 по x_1 на этой кривой. Дифф цируя левую и правую части (3) по x_1 вдоль спинодали, получим (ни индексы при частных производных для краткости опустим):

$$\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{\text{спин.},P,T} = -\frac{\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_1^2} + 2\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_1 \partial x_2}\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{спин.},P,T} + \frac{\partial^2 U_2}{\partial x_2^2}\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^2_{\text{спин.},P,T}}{\frac{\partial U_2}{\partial x_2}}.$$

Уравнения (3) и (6) определяют кривизну спинодали в любой ее т Для того чтобы найти выражение для второй производной от x_2 на спинодали в критической точке, мы при помощи (1) выразим ча производные, стоящие в правой части (6), через термодинамически тенциал Гиббса и перейдем к пределу в критической точке, имея в (2) и (5). Окончательный результат будет иметь следующий вид:

$$\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{спин.},P,T} = -\frac{\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4 \zeta^{(\text{к})} - \frac{2\left(\zeta^{(\text{к})}_{112} + 2k\zeta^{(\text{к})}_{122} + k^2\zeta^{(\text{к})}_{222}\right)^2}{\zeta^{(\text{к})}_{22}}}{\zeta^{(\text{к})}_{112} + 2k\zeta^{(\text{к})}_{122} + k^2\zeta^{(\text{к})}_{222}}.$$

Первое слагаемое в числителе правой части (7) записано в симво ской форме. Нижние индексы при ζ по-прежнему означают опер дифференцирования: $\zeta_{ikl} \equiv \partial^3\zeta/\partial x_i\,\partial x_k\,\partial x_l$.

Обратимся к анализу выражения (7). Как было показано ранее [3], условия устойчивости критической фазы вытекает неравенство

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4 \zeta^{(\text{к})} \geqslant \frac{3\left(\zeta_{112}^{(\text{к})} + 2k\zeta_{122}^{(\text{к})} + k^2\zeta_{222}^{(\text{к})}\right)^2}{\zeta_{22}^{(\text{к})}}. \tag{8}$$

кольку $\zeta_{22}^{(\text{к})}$ является по условиям устойчивости положительной вели-й [3], из (8) следует, что числитель правой части выражения (7) также ется величиной положительной. Знаменатель правой части (7) опреде-свойм знаком тип критической точки в отношении концентрации ого компонента [2] и, вообще говоря, является конечной и отличной уля величиной. Поэтому можно утверждать, что кривизна изотермо-арической кривой границы устойчивости имеет в критической точке чное и отличное от нуля значение.

ривизну спинодали в критической точке на изотермо-изобарической рамме интересно сопоставить с кривизной бинодали в той же точке. жение для второй производной от x_2 по x_1 на изотермо-изобаре ществования двух фаз имеет в критической точке следующий вид [2]:

$$\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ.},\,P,\,T} = -\frac{\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4 \zeta^{(\text{к})}}{3\left(\zeta_{112}^{(\text{к})} + 2k\zeta_{122}^{(\text{к})} + k^2\zeta_{222}^{(\text{к})}\right)}. \tag{9}$$

елив левые и правые части (7) и (9) друг на друга, мы придем к ошению:

$$\frac{\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{спин.},\,P,\,T}}{\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ.},\,P,\,T}} = 3\left\{1 - \frac{\frac{2\left(\zeta_{112}^{(\text{к})} + 2k\zeta_{122}^{(\text{к})} + k^2\zeta_{222}^{(\text{к})}\right)^2}{\zeta_{22}^{(\text{к})}}}{\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4 \zeta^{(\text{к})}}\right\}. \tag{10}$$

з (10) и (8) вытекают неравенства:

$$1 \leqslant \frac{\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{спин.},\,P,\,T}}{\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ.},\,P,\,T}} \leqslant 3. \tag{11}$$

из неравенств (11) говорит о том, что кривизна спинодали в крити-й точке не может быть меньше кривизны бинодали (спинодаль рас-ается всегда внутри бинодали), правое — о том, что кривизна дали в критической точке может превосходить кривизну бинодали ее чем в три раза.

тересно отметить, что величина отношения кривизны спинодали визне бинодали в критической точке, определяемая равенством зависит от положения критической точки на бинодали. При $\zeta_{22}^{(\text{к})} = \infty$ 0 эта величина принимает свое наибольшее значение, равное трем. случае критическая точка располагается в точке экстремума мо-й доли второго компонента на бинодали.

орма изобарической кривой границы устой-сти в критической точке трехкомпонент-системы. При постоянстве давления геометрическое место то-определяющих границу устойчивости относительно непрерывных

изменений, является поверхностью. Дифференциальное уравнение поверхности можно получить из уравнения (1), дифференцируя его постоянстве давления:

$$\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)_{P,\,T,\,x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)_{P,\,T,\,x_1} dx_2 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_{P,\,x_1,\,x_2} dT = 0.$$

Рассмотрим кривую, лежащую в сечении этой поверхности плоско уравнение которой имеет следующий вид:

$$\frac{dx_2}{dx_1} = k.$$

Вводя условие (13) в уравнение (12), можно получить уравнение екции этой кривой на плоскость $T - x_1$ (нижние индексы при час производных опускаем):

$$\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_{\text{спин.},\,P,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k} = -\frac{\frac{\partial U_2}{\partial x_1} + k\,\frac{\partial U_2}{\partial x_2}}{\frac{\partial U_2}{\partial T}}.$$

Рассматриваемое сечение поверхности границы устойчивости инте в том отношении, что критическая точка занимает в нем полож точки экстремума температуры. Действительно, из (14), (2) и (5) кает условие:

$$\left(\frac{dT}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{\text{спин.},\,P,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k} = 0.$$

Для того чтобы найти выражение для кривизны рассматриваемой к в критической точке, продифференцируем левую и правую части нения (14) по x_1 вдоль рассматриваемой кривой и перейдем к пр в критической точке с учетом (15). Окончательный результат иметь следующий вид:

$$\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{спин.},\,P,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k} = \frac{\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\,\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4 \zeta^{(\text{к})} - \frac{2\,(\zeta_{112}^{(\text{к})} + 2k\zeta_{122}^{(\text{к})} + k^2\zeta_{222}^{(\text{к})})^2}{\zeta_{22}^{(\text{к})}}}{\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})} + 2k\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_1\,\partial x_2}\right)^{(\text{к})} + k^2\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_2^2}\right)^{(\text{к})}},$$

где η — молярная энтропия.

Числитель правой части (16) совпадает с числителем правой ча и является положительной величиной. Выражение, стоящее в зн теле правой части (16), определяет своим знаком тип критической в отношении температуры [2] и является, вообще говоря, коне отличной от нуля величиной. Поэтому можно утверждать, что кр рассматриваемой кривой имеет в критической точке конечное и от от нуля значение.

Кривизна изобарической поверхности сосуществования дву в сечении ее плоскостью (13) дается следующим выражением [2]:

$$\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ.},\,P,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k} = \frac{\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\,\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4 \zeta^{(\text{к})}}{3\left[\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})} + 2k\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_1\,\partial x_2}\right)^{(\text{к})} + k^2\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_2^2}\right)^{(\text{к})}\right]}.$$

нивая (16) и (17), мы приходим к соотношению:

$$\frac{\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{спин.},\,P,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}}{\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ.},\,P,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}} = 3\left\{1-\frac{\dfrac{2\left(\zeta^{(\text{к})}_{112}+2k\zeta^{(\text{к})}_{122}+k^2\zeta^{(\text{к})}_{222}\right)^2}{\zeta^{(\text{к})}_{22}}}{\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4\zeta^{(\text{к})}}\right\}. \tag{18}$$

18) и (8) вытекают неравенства

$$1\leqslant\frac{\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{спин.},\,P,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}}{\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ.},\,P,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}}\leqslant 3. \tag{19}$$

м образом мы пришли к тому же результату, что и в случае изотермо-
рических условий.

еличина отношения, стоящего в левой части (18), существенным об-
м зависит от величины k, характеризующей угол между плоскостью
и плоскостью $T-x_1$. В зависимости от величины этого угла будет
ться степень деформации кривой границы устойчивости и кривой со-
ствования, лежащих в плоскости (13), при проектировании их на
кость $T-x_1$. В тем случае, когда $\zeta^{(\text{к})}_{22}=\infty$ и, следовательно, $k=0$
лай псевдобинарной критической фазы [2]), отношение, стоящее в ле-
асти (18), принимает свое наибольшее значение, равное трем. Неравен-
(19) дают представление о возможных соотношениях между метаста-
ной и лабильной областями в окрестности критической точки.

случае бинарных систем отношение кривизны спинодали к кривизне
дали в критической точке на изобарической диаграмме в координатах
x_1 всегда равно трем [1]. Формула (19) говорит о том, что при пере-
к тройным системам величина метастабильной области на изобаричес-
диаграмме (по крайней мере, в окрестности критической точки) от-
тельно уменьшается.

**Форма изотермической кривой границы устой-
вости в критической точке трехкомпонент-
ой системы.** Рассуждения, примененные в настоящем разделе для
да основных соотношений, вполне аналогичны рассуждениям предше-
ющего раздела. Поэтому мы ограничимся изложением основных фор-
и выводов.

Ход кривой границы устойчивости, лежащей в сечении изотермической
рхности границы устойчивости плоскостью (13), дается в критической
е следующими уравнениями:

$$\left(\frac{dP}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{\text{спин.},\,T,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}=0, \tag{20}$$

$$\left(\frac{d^2P}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{спин.},\,T,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}=-\frac{\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4\zeta^{(\text{к})}-\dfrac{2\left(\zeta^{(\text{к})}_{112}+2k\zeta^{(\text{к})}_{122}+k^2\zeta^{(\text{к})}_{222}\right)^2}{\zeta^{(\text{к})}_{22}}}{\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})}+2k\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x_1\partial x_2}\right)^{(\text{к})}+k^2\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x_2^2}\right)^{(\text{к})}}, \tag{21}$$

v — молярный объем. Числитель правой части (21) положителен по

условиям устойчивости. Знаменатель правой части (21) определяет с знаком тип критической точки в отношении давления [2] и явля вообще говоря, конечной и отличной от нуля величиной. Поэтому м утверждать, что производная, стоящая в левой части (21), конеч отлична от нуля.

Отношение кривизны изотермической поверхности границы уст вости к кривизне изотермической поверхности сосуществования в кр ческой точке имеет в рассматриваемом сечении следующий вид:

$$\frac{\left(\frac{d^2P}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{спин.},\,T,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}}{\left(\frac{d^2P}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ.},\,T,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}} = 3\left\{1-\frac{\dfrac{2\left(\zeta^{(\text{к})}_{112}+2k\zeta^{(\text{к})}_{122}+k^2\zeta^{(\text{к})}_{222}\right)^2}{\zeta^{(\text{к})}_{22}}}{\left(\dfrac{\partial}{\partial x_1}+k\dfrac{\partial}{\partial x_2}\right)^4\zeta^{(\text{к})}}\right\}.$$

Из (22) и (8) вытекают неравенства

$$1\leqslant\frac{\left(\frac{d^2P}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{спин.},\,T,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}}{\left(\frac{d^2P}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ.},\,T,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}}\leqslant 3,$$

которые определяют возможные соотношения между метастабильн лабильной областями в окрестности критической точки. Формула говорит о том, что при переходе от бинарных к тройным системам от тельная величина метастабильной области в окрестности критической ки на изотермической диаграмме уменьшается.

Выводы

1. Изучена форма кривых границы устойчивости в критической т тройной системы.

2. Получены соотношения, характеризующие относительную метастабильной и лабильной областей в окрестности критической т тройной системы.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступил 2. VI. 195

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Rehage, Z. Naturforsch., 10a 300, 1955.
2. А. И. Русанов, Вестн. ЛГУ, № 4, 84, 1958.
3. А. В. Сторонкин и А. И. Русанов, Ж. физ. химии, 34, 530, 196

THERMODYNAMIC THEORY OF CRITICAL PHENOMENA IN TRICOMPONENT SYSTEMS

II. ON THE SHAPE OF THE CUSP AT THE CRITICAL POINT OF A TRICOMPONENT SY

A. V. Storonkin and *A. I. Rusanov* (*Leningrad*)

Summary

In the paper the curves characterizing the stability boundary in the diagram of of a ternary system have been shown to have a finite value at the critical point, dif from zero. Inequalities have been derived, characterizing the possible relations be labile and metastable regions in the vicinity of the critical point of a ternary syst

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXIV 1960 № 5

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ HCl В РАСТВОРИТЕЛЯХ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

Е. М. Рыжков и А. М. Сухотин

ля выявления общих закономерностей поведения электролитов в рас-
ах с низкой диэлектрической проницаемостью необходимо, наряду
творами солей [1—4], изучить также растворы кислот. Хлористый во-
д как типичный представитель сильных одноосновных минеральных
от представляет в этом отношении несомненный интерес.

астворы хлористого водорода обладают рядом преимуществ перед
ыми системами. Значительная растворимость HCl в средах с невысо-
диэлектрической проницаемостью позволяет исследовать высоко-
ентрированные растворы. Существование надежных электродов, об-
мых по отношению к ионам водорода и хлора, дает возможность про-
ть потенциометрическое изучение растворов HCl с гораздо большей
остью и в более широком интервале концентраций, чем в случае рас-
ов солей.

еводные растворы хлористого водорода многократно служили объектом исследо-
. На примере растворов HCl в изоамиловом спирте И. А. Каблуковым было
ые обнаружено явление «аномальной электропроводности» [5]. Известны иссле-
ия проводимости растворов HCl в спиртах, кетонах, эфирах и в ряде других
орителей, имеющих сравнительно высокую диэлектрическую проницаемость.
и Уотерс [6] измерили электропроводность разбавленных растворов HCl в сме-
оды с диоксаном, содержавших 20, 45, 70 и 82 вес. % диоксана. Последняя из
смесей имела диэлектрическую проницаемость 9,53.

истематические исследования влияния диэлектрической проницае-
и на проводимость растворов HCl в области низких значений диэлек-
еской проницаемости не производились. Растворитель в этом случае
ен представлять собой смесь полярного и неполярного компонентов,
е изменение его состава будет приводить к значительным изменениям
ктера и энергии сольватации растворенных частиц, что будет мас-
вать влияние диэлектрической проницаемости. В качестве такого
орителя в нашей работе выбраны смеси бутилового спирта с гек-
и, уже применявшиеся нами ранее при изучении солей [2].

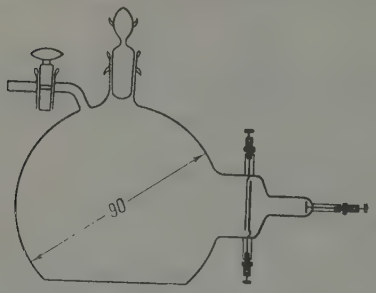
Экспериментальная часть

ри изучении электропроводности хлористого водорода в смесях бу-
а с гексаном нами была применена методика, несколько отличная от
ой. Обычно изотерму проводимости получают, последовательно раз-
я раствор растворителем постоянного состава. Особенность нашей
ики заключается в том, что исходными растворами у нас всегда слу-
растворы HCl в бутаноле, а разбавление велось чистым гексаном.
е будет показано, что при помощи полученных таким образом резуль-
можно рассчитать изотерму электропроводности для любого соотно-
я компонентов растворителя.

етод очистки бутанола и гексана описан в предыдущей статье [2].
аствоpы HCl в бутаноле готовились насыщением бутанола газообразным сухим
стым водородом. Хлористый водород получался путем осторожного нагревания
поваренной соли марки «х. ч.» с серной кислотой уд. вес 1,84 марки «х. ч.». Газо-

образный хлористый водород осушивался в колонке, заполненной серной кисл и освобождался от брызг H_2SO_4 в колонке со стеклянной ватой. Полученный ра HCl в бутаноле отбирался в ампулы различного размера. Часть ампул использов для определения концентрации раствора. Титрование производилось избытком ного раствора щелочи, который оттитровывался водным раствором HCl. В качест дикатора использовался бромметилротбляу. Содержание HCl составляло 25—30 вс Раствор в запаянных ампулах мог длительно храниться. Смешивая содерж ампул с навесками бутанола, удобно было готовить растворы, концентрация кот лежала в пределах от 1 до 0,01 *M*. Более разбавленные растворы (до $5 \cdot 10^{-4}$ *M*) вились разбавлением 0,01 *M* раствора.

Растворы приготавливались весовым путем в специальных смесителях. Изме сопротивлений растворов производилось на описанной ранее установке [2] при по специальных ячеек, конструкция которых (рисунок) обеспечивала независимость станты сосуда от объема жидкости, что позволяло производить разбавление ра ров непосредственно в ячейке вес путем. Электродами служили три п новых диска, размеры и располож которых обеспечивали возможност мерений при любом из двух разли значений константы сосуда (6,0 и $см^{-1}$). Во время измерений ячейка полагалась так, чтобы электродные странства находились внизу. Посл мерения сопротивления исходного твора HCl в бутаноле производ многократное разбавление его гекс Параллельные опыты должны про диться с исходными растворами строго одинаковой концентрации. В случае значения удельной электр водности $\varkappa$ в зависимости от содерж гексана ложатся на одну кривую позволяет надежно судить о восп водимости опытных данных.



Ячейка для измерения электропроводности растворов HCl

По результатам измерений стро графические зависимости $\lg \varkappa$ от процентного соотношения гексана и бутанола (

Каждая кривая на таком графике отвечала определенному значению исх концентрации HCl в бутаноле. Концентрацию хлористого водорода, отвечающу бой точке такой кривой, можно было рассчитать по одной из следующих фо

$$c_A = \frac{d_A A c_{исх}}{d_{бут} \cdot 100} \quad \text{или} \quad c_A = \frac{c'_{исх} A d_c \cdot 10^3}{M\,[10^4 - c'_{исх}\,(100 - A)]},$$

где A — весовое процентное соотношение бутанола и гексана, c_A — концент HCl в растворителе состава A, $c_{исх}$ — концентрация исходного раствора HCl таноле в *г-экв/л*, $c'_{исх}$ — то же в вес.%, $d_{бут}$ — плотность бутанола, d_A — ность смеси состава A (без HCl), d_c — плотность раствора HCl в смешанном ра рителе состава A при концентрации c_A, M — молекулярный вес HCl.

Первая формула применяется в случае разбавленных растворов ($c < 0{,}2M$) да $d_c = d_A$. Величины d_c необходимо измерять отдельно. Такие измерения у производить с точностью до единицы в третьем знаке, разбавляя исходный ра гексаном непосредственно в широкогорлом пикнометре.

Точки пересечения кривых $\lg \varkappa$ — A с прямой, отвечающей постоянному зна A, являются одновременно точками кривой, выражающей зависимости $\lg \varkappa$ от центрации HCl в растворителе определенного состава. С их помощью легко рассч величины эквивалентной электропроводности и построить кривые λ — c.

Для полной характеристики изучаемой системы необходимо иметь на гр $\lg \varkappa$ — A десять-пятнадцать кривых, охватывающих достаточно широкую об исходных концентраций HCl. При их помощи можно рассчитать изотерму пр мости для любого соотношения компонентов растворителя.

В табл. 1 приведены значения удельной электропроводности растворов хлор водорода в зависимости от процентного соотношения бутанола и гексана при ра ных исходных концентрациях HCl.

Табл. 2 содержит вычисленные значения эквивалентной электропроводности творов HCl в чистом бутаноле и в семи смесях бутанола с гексаном. Изотерма п димости в смеси, содержащей 2% бутанола, была получена отдельно по методике санной ранее [2]. Все приведенные данные относятся к температуре 25,00±

Данные по плотности растворов помещены в табл. 3.

Таблица 1

льная электропроводность $\varkappa$ растворов HCl в смесях бутанола с гексаном, 25

- C_4H_9OH	$\varkappa$
$C_{исх} = 5,95 \cdot 10^{-4}$ M	
00,0	$1,14 \cdot 10^{-5}$
87,8	$8,02 \cdot 10^{-6}$
77,2	$6,16 \cdot 10^{-6}$
66,3	$3,31 \cdot 10^{-6}$
54,5	$9,12 \cdot 10^{-7}$
53,5	$8,64 \cdot 10^{-7}$
51,1	$7,18 \cdot 10^{-7}$
45,4	$1,82 \cdot 10^{-7}$
35,3	$2,86 \cdot 10^{-8}$
32,5	$1,24 \cdot 10^{-8}$
26,5	$2,13 \cdot 10^{-9}$
25,85	$1,60 \cdot 10^{-9}$
19,35	$1,56 \cdot 10^{-10}$
13,03	$5,32 \cdot 10^{-12}$
$C_{исх} = 2,89 \cdot 10^{-3}$ M	
00,0	$3,89 \cdot 10^{-5}$
74,2	$1,29 \cdot 10^{-5}$
65,5	$6,48 \cdot 10^{-6}$
54,8	$2,26 \cdot 10^{-6}$
49,2	$1,05 \cdot 10^{-6}$
47,1	$6,95 \cdot 10^{-7}$
52,9	$2,98 \cdot 10^{-8}$
27,8	$6,05 \cdot 10^{-9}$
24,25	$2,00 \cdot 10^{-9}$
21,4	$6,02 \cdot 10^{-10}$
15,87	$5,83 \cdot 10^{-11}$
15,2	$3,49 \cdot 10^{-11}$
10,15	$3,30 \cdot 10^{-12}$
$C_{исх} = 5,79 \cdot 10^{-3}$ M	
20,0	$6,82 \cdot 10^{-5}$
77,4	$2,24 \cdot 10^{-5}$
63,15	$7,66 \cdot 10^{-6}$
51,4	$1,99 \cdot 10^{-6}$
39,4	$2,12 \cdot 10^{-7}$
23,6	$1,76 \cdot 10^{-9}$
8,2	$1,85 \cdot 10^{-10}$
1,73	$7,10 \cdot 10^{-12}$
$C_{исх} = 1,14 \cdot 10^{-2}$ M	
0,0	$1,14 \cdot 10^{-4}$
6,0	$2,89 \cdot 10^{-5}$
5,4	$9,46 \cdot 10^{-7}$
7,5	$1,79 \cdot 10^{-7}$
4,25	$2,85 \cdot 10^{-9}$
9,45	$4,15 \cdot 10^{-10}$
1,02	$7,51 \cdot 10^{-12}$
$C_{исх} = 1,476 \cdot 10^{-2}$ M	
0,0	$1,29 \cdot 10^{-4}$
7,5	$7,38 \cdot 10^{-5}$
1,1	$4,91 \cdot 10^{-5}$

% н - C_4H_9OH	$\varkappa$
68,0	$2,05 \cdot 10^{-5}$
58,4	$8,96 \cdot 10^{-6}$
56,0	$6,88 \cdot 10^{-6}$
51,05	$3,24 \cdot 10^{-6}$
47,2	$1,97 \cdot 10^{-6}$
43,85	$7,10 \cdot 10^{-7}$
43,1	$8,05 \cdot 10^{-7}$
39,9	$4,79 \cdot 10^{-7}$
27,9	$1,33 \cdot 10^{-8}$
23,85	$3,42 \cdot 10^{-9}$
23,35	$3,04 \cdot 10^{-9}$
18,84	$4,48 \cdot 10^{-10}$
18,2	$3,78 \cdot 10^{-10}$
16,28	$1,49 \cdot 10^{-10}$
14,27	$5,79 \cdot 10^{-11}$
11,07	$1,11 \cdot 10^{-11}$
10,53	$6,67 \cdot 10^{-12}$
$C_{исх} = 3,39 \cdot 10^{-2}$ M	
100,0	$2,72 \cdot 10^{-4}$
74,1	$6,05 \cdot 10^{-5}$
66,3	$2,97 \cdot 10^{-5}$
61,3	$2,30 \cdot 10^{-5}$
61,2	$2,07 \cdot 10^{-5}$
58,25	$1,63 \cdot 10^{-5}$
56,3	$1,31 \cdot 10^{-5}$
52,05	$6,96 \cdot 10^{-6}$
51,3	$5,18 \cdot 10^{-6}$
38,75	$5,80 \cdot 10^{-7}$
38,4	$5,30 \cdot 10^{-7}$
37,1	$3,98 \cdot 10^{-7}$
35,7	$2,28 \cdot 10^{-7}$
32,9	$1,36 \cdot 10^{-7}$
32,8	$1,46 \cdot 10^{-7}$
30,6	$6,92 \cdot 10^{-8}$
25,05	$1,03 \cdot 10^{-8}$
21,95	$2,94 \cdot 10^{-9}$
21,15	$2,34 \cdot 10^{-9}$
19,6	$1,36 \cdot 10^{-9}$
18,17	$6,35 \cdot 10^{-10}$
17,56	$4,53 \cdot 10^{-10}$
16,42	$2,97 \cdot 10^{-10}$
14,23	$1,11 \cdot 10^{-10}$
14,14	$9,70 \cdot 10^{-11}$
13,12	$4,50 \cdot 10^{-11}$
10,65	$1,56 \cdot 10^{-11}$
9,28	$5,66 \cdot 10^{-12}$
9,18	$6,58 \cdot 10^{-12}$
8,41	$4,35 \cdot 10^{-12}$
$C_{исх} = 1,465 \cdot 10^{-1}$ M	
100,0	$9,22 \cdot 10^{-4}$
86,6	$5,02 \cdot 10^{-4}$
82,8	$3,98 \cdot 10^{-4}$
80,8	$3,62 \cdot 10^{-4}$
78,4	$2,58 \cdot 10^{-4}$
74,3	$2,34 \cdot 10^{-4}$
72,7	$1,84 \cdot 10^{-4}$
66,0	$1,42 \cdot 10^{-4}$
63,15	$1,01 \cdot 10^{-4}$

% н - C_4H_9OH	$\varkappa$
61,9	$8,15 \cdot 10^{-5}$
60,3	$8,40 \cdot 10^{-5}$
54,2	$4,38 \cdot 10^{-5}$
53,15	$3,15 \cdot 10^{-5}$
48,7	$2,05 \cdot 10^{-5}$
47,52	$1,75 \cdot 10^{-5}$
46,9	$1,35 \cdot 10^{-5}$
46,0	$1,18 \cdot 10^{-5}$
44,1	$9,14 \cdot 10^{-6}$
36,9	$1,96 \cdot 10^{-6}$
33,05	$5,85 \cdot 10^{-7}$
31,75	$4,13 \cdot 10^{-7}$
30,75	$3,43 \cdot 10^{-7}$
29,55	$2,14 \cdot 10^{-7}$
24,33	$4,12 \cdot 10^{-8}$
23,55	$2,85 \cdot 10^{-8}$
23,55	$2,49 \cdot 10^{-8}$
22,8	$2,28 \cdot 10^{-8}$
21,25	$1,05 \cdot 10^{-8}$
20,1	$5,33 \cdot 10^{-9}$
18,67	$4,26 \cdot 10^{-9}$
16,55	$1,71 \cdot 10^{-9}$
15,55	$1,01 \cdot 10^{-9}$
15,15	$7,46 \cdot 10^{-10}$
14,8	$7,75 \cdot 10^{-10}$
14,17	$4,90 \cdot 10^{-10}$
13,5	$3,41 \cdot 10^{-10}$
13,38	$3,85 \cdot 10^{-10}$
13,11	$3,32 \cdot 10^{-10}$
10,65	$8,08 \cdot 10^{-11}$
10,00	$6,14 \cdot 10^{-11}$
9,36	$4,63 \cdot 10^{-11}$
8,00	$1,89 \cdot 10^{-11}$
$C_{исх} = 1,088$ вес. %	
100,0	$1,42 \cdot 10^{-3}$
53,4	$7,69 \cdot 10^{-5}$
40,9	$1,24 \cdot 10^{-5}$
35,9	$3,46 \cdot 10^{-6}$
25,25	$1,71 \cdot 10^{-7}$
24,3	$9,63 \cdot 10^{-8}$
18,67	$9,73 \cdot 10^{-9}$
17,37	$7,53 \cdot 10^{-9}$
14,98	$1,97 \cdot 10^{-9}$
12,33	$6,80 \cdot 10^{-10}$
11,78	$3,84 \cdot 10^{-10}$
9,64	$1,55 \cdot 10^{-10}$
8,21	$4,99 \cdot 10^{-11}$
$C'_{исх} = 1,817$ вес. %	
100,0	$2,24 \cdot 10^{-3}$
77,9	$6,46 \cdot 10^{-4}$
71,2	$7,38 \cdot 10^{-4}$
56,75	$2,52 \cdot 10^{-4}$
53,52	$2,03 \cdot 10^{-4}$
53,5	$1,86 \cdot 10^{-4}$
39,8	$2,60 \cdot 10^{-5}$
37,0	$1,39 \cdot 10^{-5}$
35,4	$1,03 \cdot 10^{-5}$
30,15	$2,26 \cdot 10^{-6}$

Таблица 1 (*продолже*

% н-C_4H_9OH	×
28,4	$1,23\cdot10^{-6}$
27,4	$8,26\cdot10^{-7}$
22,15	$1,29\cdot10^{-7}$
21,5	$1,06\cdot10^{-7}$
18,02	$2,33\cdot10^{-8}$
15,35	$7,04\cdot10^{-9}$
11,97	$1,37\cdot10^{-9}$
10,78	$6,92\cdot10^{-10}$
9,81	$3,95\cdot10^{-10}$
$C'_{исх} = 3,85$ вес. %	
100,0	$4,19\cdot10^{-3}$
77,5	$1,90\cdot10^{-3}$
63,4	$1,25\cdot10^{-3}$
62,5	$1,17\cdot10^{-3}$
39,25	$1,58\cdot10^{-4}$
37,75	$1,28\cdot10^{-4}$
29,95	$2,36\cdot10^{-5}$
22,43	$1,72\cdot10^{-6}$
20,00	$6,09\cdot10^{-7}$
18,55	$3,06\cdot10^{-7}$
16,85	$1,51\cdot10^{-7}$
15,12	$6,51\cdot10^{-8}$
13,95	$3,33\cdot10^{-8}$
13,41	$2,68\cdot10^{-8}$
9,69	$3,02\cdot10^{-9}$
$C'_{исх} = 6,36$ вес. %	
100,0	$5,28\cdot10^{-3}$
71,6	$2,90\cdot10^{-3}$

% н-C_4H_9OH	×
67,25	$2,50\cdot10^{-3}$
56,1	$1,49\cdot10^{-3}$
46,5	$8,22\cdot10^{-4}$
43,1	$6,68\cdot10^{-4}$
30,0	$1,46\cdot10^{-4}$
29,4	$1,24\cdot10^{-4}$
26,6	$5,34\cdot10^{-5}$
23,15	$2,55\cdot10^{-5}$
22,9	$2,11\cdot10^{-5}$
20,35	$5,85\cdot10^{-6}$
20,1	$6,71\cdot10^{-6}$
19,05	$4,49\cdot10^{-6}$
16,0	$8,77\cdot10^{-7}$
15,55	$6,38\cdot10^{-7}$
12,72	$1,04\cdot10^{-7}$
10,72	$3,15\cdot10^{-8}$
9,95	$2,46\cdot10^{-8}$
9,67	$3,08\cdot10^{-9}$
$C'_{исх} = 10,32$ вес. %	
100,0	$6,20\cdot10^{-3}$
67,25	$3,34\cdot10^{-3}$
62,5	$2,69\cdot10^{-3}$
37,6	$7,16\cdot10^{-4}$
22,85	$9,02\cdot10^{-5}$
22,6	$1,23\cdot10^{-4}$
19,5	$5,25\cdot10^{-5}$
19,0	$2,79\cdot10^{-5}$
13,9	$2,12\cdot10^{-5}$
13,7	$3,47\cdot10^{-6}$
10,15	$1,91\cdot10^{-7}$
9,47	$1,69\cdot10^{-7}$

%н-C_4H_9OH	×
$C'_{исх} = 16,26$ вес.	
100,0	$6,77\cdot10$
89,5	$5,81\cdot10$
77,25	$4,81\cdot10$
62,7	$3,59\cdot10$
42,0	$1,63\cdot10$
25,9	$4,92\cdot10$
23,9	$3,22\cdot10$
19,05	$1,29\cdot10$
15,55	$6,17\cdot10$
$C'_{исх} = 20,5$ вес.	
100,0	$7,35\cdot10$
86,5	$6,31\cdot10$
78,3	$5,13\cdot10$
66,7	$4,34\cdot10$
60,75	$3,47\cdot10$
46,63	$2,11\cdot10$
$C'_{исх} = 24,9$ вес.	
100,0	$9,04\cdot10$
89,5	$7,75\cdot10$
76,5	$6,35\cdot10$

Обсуждение результатов

График зависимости электропроводности растворов HCl от конце
ции хлористого водорода и от состава растворителя приводился в п
прежних сообщениях [3, 7]. На этом графике были нанесены резул
измерений проводимости растворов HCl в чистом бутаноле, получе
Гольдшмидтом и Матиезеном [8]. Совпадение наших измерений с
ными этих авторов вполне удовлетворительно.

Общий вид изотерм электропроводности растворов HCl в см
бутанола с гексаном и растворов минеральных и органических
в подобных растворителях [1—4, 9] одинаков. Этим подтвержда
что считавшееся прежде «аномальным» изменение электропров
сти с концентрацией на самом деле должно рассматриваться
нормальное явление, общее для 1—1-валентных электролитов разл
классов.

Так же как и в случае растворов солей, изотермы проводи
в области малых концентраций представляют собой прямые с накл
равным $-\frac{1}{2}$, что свидетельствует о применимости в этой области за
разбавления Оствальда в его простейшей форме:

$$K_A = \alpha^2 c.$$

Таблица 2

Эквивалентная электропроводность λ растворов HCl в смесях бутанала с гексаном, 25

100,0% $н$ - C_4H_9OH		85% $н$ - C_4H_9OH		70% $н$ - C_4H_9OH		40% $н$ - C_4H_9OH		25% $н$ - C_4H_9OH		12,65% $н$ - C_4H_9OH		10% $н$ - C_4H_9OH		2% $н$ - C_4H_9OH	
$c \cdot 10^3$	λ	$c \cdot 10^3$	λ	$c \cdot 10^3$	λ	$c \cdot 10^3$	$\lambda \cdot 10^2$	$c \cdot 10^3$	$\lambda \cdot 10^3$	$c \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^5$	$c \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^6$	$c \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^7$
6290	1,44	3110	1,80	2620	1,66	1450	104	896	464	2660	530	2100	950	830	83,2
5080	1,45	1950	2,51	1600	2,22	874	97,2	536	373	1580	66,4	1240	185	823	60,3
3800	1,78	1170	3,33	983	2,80	522	96,0	318	122	930	18,0	731	50,9	407	6,90
2710	2,29	693	3,46	572	2,64	308	58,0	187,5	24,9	429	4,66	338	13,5	332	4,76
1575	3,35	323	3,90	267	2,55	134,3	20,8	86,9	4,58	255	2,59	199,5	8,70	173	3,65
910	4,60	191	3,98	148	2,03	82,0	12,2	51,8	2,27	157,5	1,38	124,0	4,23	112	2,05
406	5,50	123	3,71	98,0	1,61	52,6	7,40	31,2	2,07	36,8	0,94	29,0	3,00	107	1,62
242	5,90	28,7	4,61	22,9	1,90	12,3	6,45	7,45	1,37	15,5	1,48	9,43	4,61	91,0	1,32
150	6,15	12,1	5,20	9,65	2,40	4,00	8,05	3,14	1,64	12,0	1,45	4,79	5,64	36,4	0,91
35,0	7,75	9,35	5,35	7,45	2,44	2,03	11,8	2,425	1,60	6,08	2,02	2,37	8,45	20,8	1,05
14,8	8,70	4,75	7,65	3,79	3,56	1,003	16,8	1,660	1,86	3,00	2,90	0,491	20,4	10,0	1,18
11,4	10,0	2,35	10,2	1,87	5,09	0,209	35,5	0,609	3,84	0,624	6,99			3,64	1,99
5,79	11,8	0,482	15,8	0,388	10,8			0,127	9,55					1,81	4,00
2,86	13,6														
0,594	19,2														

Таблица

Плотность растворов HCl в смесях бутанола с гексаном, 25°

n-C_4H_9OH	$C'_{исх}$, вес. %								
	24,9	20,5	16,26	10,32	6,36	3,85	1,817	1,088	
100,0	0,918	0,902	0,886	0,861	0,842	0,828	0,816	0,812	(
85,0			0,839	0,824	0,807	0,796	0,788	0,781	(
70,0			0,799	0,782	0,774	0,766	0,762	0,756	(
40,0			0,733	0,726	0,719	0,714	0,712	0,710	(
25,0			0,705	0,699	0,695	0,690	0,689	0,688	(
12,65			0,679	0,676	0,674	0,672	0,671	0,670	(
10,0			0,671	0,670	0,669	0,668	—	—	(

Таблица 4

Константы диссоциации ионных пар и проверка применимости уравнений Бьеррума и А. М. Сухотина [2, 10] для растворов HCl в смесях бутанола с гексаном при 25°

D	λ_0	$K_д$	a, Å по Бьерруму	a, Å
2,08	212	$4{,}0\cdot10^{-19}$	5,90	6,13
2,16	206	$5{,}9\cdot10^{-18}$	6,06	6,31
2,85	174	$3{,}0\cdot10^{-18}$	6,23	6,55
4,77	126	$1{,}72\cdot10^{-9}$	5,09	5,39
10,1	61,0	$1{,}41\cdot10^{-5}$	3,93	4,17

Определив значения степени диссоциации из отношения α = можно при помощи уравнения (1) рассчитать константы диссоци ионных пар $K_д$. Результаты такого расчета представлены в табл.

В случае растворов солей в растворителях с низкой диэлект ской проницаемостью зависимость $K_д$ от D удовлетворительно описы ся электростатической теорией [2,3,7,10]. Эта теория исходит из пред жения, что недиссоциированная часть электролита в растворе пред ляет собой ионные пары, при диссоциации которых совершается р только против кулоновских сил. Нет сомнения, что такая теория не жет правильно описать закономерности диссоциации ковалентных кул. Поэтому представляет интерес ее проверка на примере раст хлористого водорода, где не исключена возможность существовани ионных пар, так и ковалентных молекул HCl. В пятом столбце та приведены межионные расстояния в ионных парах H^+Cl^-, рассчит по уравнению электростатической теории [2, 10] из опытных значени D. Для сравнения в столбце 4 помещены результаты аналогичного та по известной формуле Бьеррума. Обе теории приводят к весьма бл результатам, сопоставление которых и в данном случае вполне суется с ранее сделанными выводами [1—3, 10].

Мы видим, что зависимость $K_д$ хлористого водорода от диэлек ской проницаемости смешанного растворителя достаточно хорош сывается формулами электростатической теории, если принять меж расстояние в ионных парах H^+Cl^- равным $r_0 = 6$Å. Такую велич следует признать разумной, учитывая, что в ионные пары может в только сольватированный протон. Полученный результат показ что недиссоциированная часть хлористого водорода в изученных рах (в области малых концентраций) представляет собой главным о ионные пары, а не ковалентные молекулы.

Данные по электропроводности растворов HCl в бутаноле в сочета- с результатами измерений э.д.с. элемента $Pt(H_2)$ | HCl в бутаноле | l — Ag позволяет вычислить константу диссоциации HCl в бутаноле начения ионных коэффициентов активности. Результаты потенцио- рических исследований будут приведены в следующей статье.

Выводы

Разработан новый вариант методики измерения электропроводности тролитов в смешанных растворителях, позволяющий полу- полную характеристику влияния состава растворителя на проводи- ть.

. Определена эквивалентная электропроводность хлористого рода в смесях бутанола с гексаном, имеющих диэлектрическую ницаемость от 1,90 до 17,3, в широком диапазоне концентраций HCl.

. Вычислены значения констант диссоциации HCl в изученных рас- ах. Зависимость $K_д$ от диэлектрической проницаемости описывает- лектростатической теорией. Это показывает, что недиссоциирован- часть хлористого водорода в таких растворах (в области малых кон- траций) представляет собой главным образом ионные пары, а не ко- нтные молекулы.

Государственный институт прикладной химии

Поступила 14.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

М. Сухотин, З. Н. Тимофеева, Ж. физ. химии, **33**, 1602, 1739, 1959.
М. Сухотин и Е. М. Рыжков, Ж. физ. химии, **34**, 762, 1960.
М. Сухотин, Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, Госхимиздат, 1959.
М. Сухотин, Ж. физ. химии, **33**, 2405, 1959.
А. Каблуков, ЖРФ-ХО, **23**, 391, 1891.
B. Owen, G. W. Waters, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 237, **1**, 1938.
М. Рыжков и А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, **33**, 2414, 1959.
Goldschmidt, E. Mathiesen, Z. phys. Chem., **121**, 153, 1926.
M. Fuoss, Ch. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., **55**, 21, 1933.
. М. Сухотин, Ж. физ. химии **31**, 792, 1957.

LECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF HCl SOLUTIONS IN SOLVENTS OF LOW DIELECTRIC CONSTANTS

E. M. Ryzhkov **and** ***A. M. Sukhotin*** *(Leningrad)*

Summary

A new procedure has been developed for measuring the electroconductivity of electro- in mixed solvents, permitting a complete characteristic to be obtained of the effect vent composition on the conductivity. The equivalent electroconductivity of hyd- chloride in butanol - hexane mixtures of dielectric constant 1.90 to 17.3 has been mined over a wide range of HCl concentrations.

The dissociation constants of HCl in the solutions have been calculated. The dependence iss upon the dielectric constant is described by the electrostatic theory. This s that the undissociated part of hydrogen chloride in such solutions (in the low ntration range) comprises chiefly ionic pairs and not covalent molecules.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

II. КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ *

Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандя

Знание состава и кинетики накопления промежуточных проду при окислении метана весьма существенно с точки зрения выявления роли в окислительном превращении и установления детального м низма реакции. В настоящее время установлено, что основным пр жуточным продуктом окисления метана при низких температурах явл ся гидроперекись метила, а при высоких — формальдегид [1].

Отсутствие органической гидроперекиси в продуктах окисления метана при пературах выше 400°, установленное большинством исследователей [2, 3], объясня преобладанием мономолекулярного распада перекисного радикала, в результате торого образуется формальдегид ($CH_3OO \rightarrow CH_2O + OH$), над взаимодействием с метаном ($CH_3OO + CH_4 \rightarrow CH_3OOH + CH_3$), приводящим к появлению перек Метиловый спирт, образующийся в реакции при обычных давлениях в количес намного меньших, чем формальдегид [4], является побочным продуктом и не и существенной роли в механизме процесса [5, 6]. Напротив, подавляющее боль ство исследователей отмечают определяющую роль формальдегида в механизме о ления метана [2, 7, 8]. В последние годы получены прямые доказательства того окисление метана при высоких температурах протекает стадийно [9] ($CH_4 \rightarrow CH_3$ $\rightarrow CO$) и обязательно через образование формальдегида, который является пром точным продуктом, обусловливающим вырожденное разветвление цепей [6].

Однако недавно появилась серия работ [3, 10], в которых впервые установ образование при окислении метана перекиси водорода H_2O_2, которой приписыва существенная роль в механизме процесса. Авторы отмечают чрезвычайную чув тельность выхода H_2O_2 к состоянию поверхности реакционного сосуда, чем, по-м мому, и можно объяснить отсутствие H_2O_2 в исследованиях предыдущих авторо

Вместе с тем, в недавних работах А. М. Маркевича [11] было установлено об вание и существенная роль H_2O_2 при окислении формальдегида, т. е. во второй ст сложного цепного процесса окисления метана.

В настоящей работе приводятся результаты изучения кинетики копления формальдегида и перекиси водорода при окислении ме в кварцевом сосуде, обработанном HF, и идущей реакцией в теч одного года, при широком изменении условий опыта.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента ничем не отличалась от описанной в предыдущей с [12]. Укажем лишь, что применение колориметрического метода для анализа ко сируемых продуктов реакции позволило установить образование при окислени тана перекиси водорода в количествах, сравнимых с формальдегидом, что согла с данными [3], полученными для сосуда с иным характером поверхности (пирек работанный HF).

Влияние температуры на кинетику накопления и со шения между формальдегидом и перекисью водорода в продуктах о ления метана исследовалось в опытах со стехиометрической метан-кислородной смесью при постоянном давлении ее $p_0 = 235$ *мм* рт. ст.

Характерные кинетические кривые накопления промежуточн продуктов при 426, 472, 491,5 и 513° приведены на рис. 1—4.

---

* При участии И. Ю. Уваровой.

нализ кинетических кривых показывает, что первичным промежу-ым продуктом окисления метана во всем исследованном темпе-рном интервале является формальдегид. Перекись начинает обра-ваться при больших временах контакта, однако максимальные ентрации обоих продуктов (CH_2O и H_2O_2) достигаются одновременно. ростом температуры максимальная концентрация формальдегида стает, а перекиси — падает. При 472° С максимальные концентрации х продуктов одинаковы и достигаются одновременно. Изменение со-ношения между перекисью водорода и формальдегидом [$p_{H_2O_2}/p_{CH_2O}$].

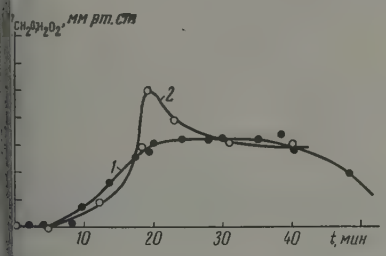


Рис. 1

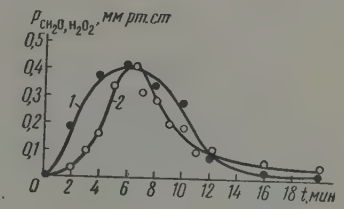


Рис. 2

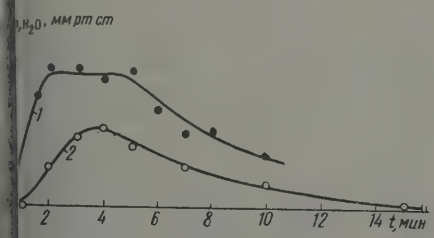


Рис. 3

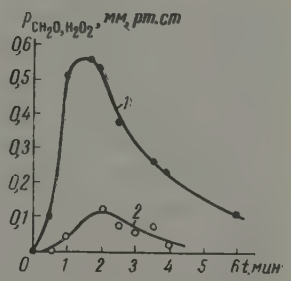


Рис. 4

—4. Кинетика накопления CH_2O (1) и H_2O_2 (2) в продуктах окисления метана при различных температурах. $CH_4 : O_2 = 1 : 2$; $p_0 = 235$ *мм* рт. ст. . 1 — относится к 423° С, рис. 2—472° С, рис. 3—491,5° С, рис. 4—513° С.

пературой представлено на рис. 5. Из температурной зависимости мального выхода формальдегида, изображенной на рис. 6, была ислена энергия активации его образования, оказавшаяся равной $E)_{макс} = 7{,}8 \pm 0{,}5$ *ккал*, что находится в удовлетворительном дении с результатом, полученным недавно одним из нас [13]. явление перекиси водорода в продуктах реакции лишь после об-ания значительных количеств формальдегида может служить ука-м на то, что последний является источником перекиси. Одновремен-становление максимальных концентраций H_2O_2 и CH_2O, а также ие выхода перекиси с ростом температуры полностью согласуются ными [3].

нако, в отличие от наших данных, в работе [3] концентрация быстро возрастает и при всех температурах максимальная концен-я ее превышает максимум формальгида. В наших опытах лишь ственном случае, при сравнительно низкой температуре (423° С), мальная концентрация перекиси водорода оказывается выше, чем льдегида. В работе [3] не обнаружено влияние температуры на

величину максимального выхода формальдегида, в то время как в н опытах было установлено увеличение выхода формальдегида с тем турой в соответствии с законом Аррениуса.

Указанные противоречия могут быть, по-видимому, объяснены положением о том, что при окислении метана в сосуде из пирекса с

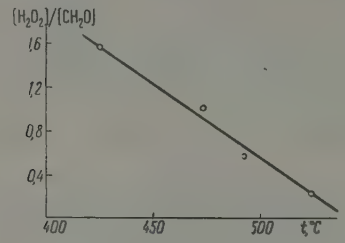


Рис. 5

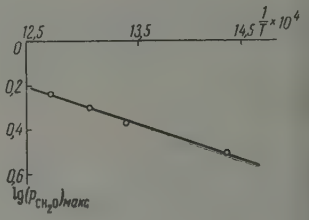


Рис. 6

Рис. 5. Изменение соотношения между перекисью водорода и формальдегидом в продуктах окисления метана с температурой $p_0 = 235$ *мм* рт. ст., $CH_4 : O_2 = 1 : 2$

Рис. 6. Температурная зависимость максимального выхода формальдегида при окислении метана в стехиометрической смеси с кислородом, $p_0 =$ $= 235$ *мм* рт. ст.

обработанного HF имеет место сильная гетерогенная реакция р жения формальдегида, приводящая к образованию больших коли H_2O_2.

Влияние исходного давления реагирующей си на максимальный выход формальдегида исследовалось при 4 в стехиометрической метан-кислородной смеси. Из кинетических вых образования формальдегида при исходных давлениях смеси $p_0 =$ 235 и 375 *мм* рт. ст. были опреде величины максимального выхода продукта. Зависимость $p_{CH_2O\,макс}$ начального давления реагиру смеси представлена на рис 7. В что с увеличением p_0 (исходного ления смеси) максимальный выход мальдельгида пропорционально ра

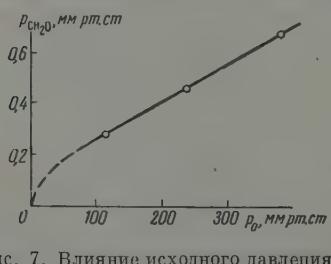


Рис. 7. Влияние исходного давления на максимальный выход CH_2O при окислении метана в условиях: 491,5°, $CH_4 : O_2 = 1 : 2$

Влияние концентра реагентов (CH_4 и O_2) н личину максимального выхода фор дегида изучалось при 491,5° и пос ном начальном давлении реагиру смеси $p_0 = 235$ *мм* рт. ст. Зависи $(CH_2O)_{макс}$ от концентрации м изучалась в смесях с постоянным содержанием кислорода ($p_{O_2} = 5$ рт. ст.). Давление метана варьировалось от 27,5 до 165 *мм* рт. ст., п недостаток давления до 235 *мм* рт. ст. компенсировался азотом. ние кислорода исследовалось в смесях с постоянным давлением м ($p_{CH_4} = 78$ *мм* рт. ст.), а давление кислорода варьировалось от 156 *мм* рт. ст.

Характерные кинетические кривые накопления формальдегида и киси водорода при содержании метана в смеси $p_{CH_4} = 28$ и $p_{CH_4} = 165$ *м* ст. представлены на рис. 8 и 9, масштабы которых по оси ординат р чаются в пять раз. Из этих данных следует, что величина максимал выхода формальдегида резко зависит от содержания углеводор смеси, к которому выход перекиси мало чувствителен.

олученные из соответствующих кинетических кривых зависимости мального выхода формальдегида от содержания метана и кислоро- смеси представлены на рис. 10 и 11.

опытов этой серии следует, что максимальный выход CH_2O прак- ки линейно растет с увеличением содержания метана в смеси. Мак-

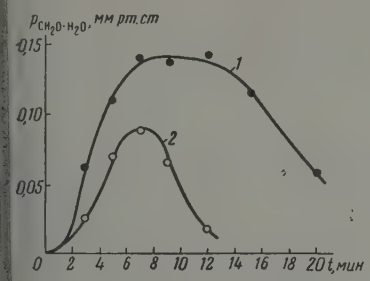


Рис. 8

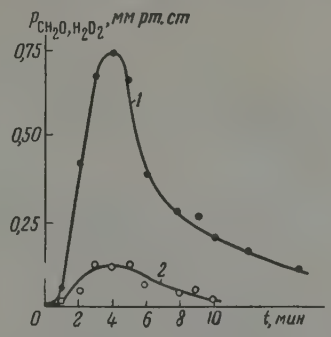


Рис. 9

ис. 8 и 9. Кинетические кривые накопления CH_2O и H_2O_2 при окисле- ии метана в условиях: 491,5° С, $p_0 = 235$ *мм* рт. ст.; $p_{O_2} = 55$ *мм* рт. ст. ис. 8 относится к $p_{CH_4} = 28$ *мм* рт. ст. Рис. 9 — $p_{CH_4} = 165$ *мм* рт. ст.

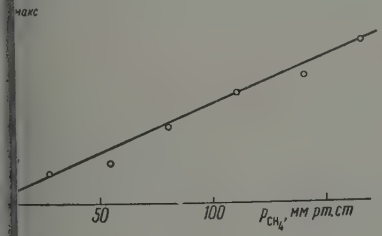


Рис. 10

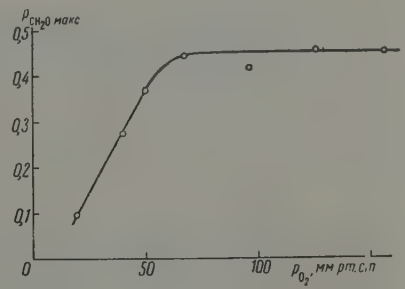


Рис. 11

). Зависимость максимального выхода формальдегида от концентрации метана в реагирующей смеси, $p_0 = 235$ *мм* рт. ст., $p_{O_2} = 55$ *мм* рт. ст., 491,5°С

1. Зависимость максимального выхода формальдегида от содержания кислорода в реагирующей смеси: $p_0 = 235$ *мм* рт. ст., $p_{CH_4} = 78$ *мм* рт. ст., 491,5°

ьный выход формальдегида не зависит от содержания кислорода в к, соотношение между O_2 и CH_4, в которых меняется от 2 до 0,86. альнейшем уменьшении этого соотношения (O_2/CH_4 от 0,86 до 0,128))$_{макс}$ линейно падает с уменьшением парциального давления O_2.

Выводы

становлено образование перекиси водорода наряду с формальдегидом кислении метана в кварцевом сосуде, обработанном HF при темпе- ах 423—513°.

Показано, что формальдегид является первичным промежуточным ктом реакции, а перекись водорода образуется за счет окисления льдегида.

Установлено, что максимальный выход формальдегида является ной функцией исходного давления реагирующей смеси и угле-

водорода и в широком диапазоне изменения давлений не зависит от ко трации кислорода в смеси.

4. Определена энергия активации образования формальдегида (E $\approx$7,8 *ккал*) и установлено падение относительного выхода перекиси рода с температурой.

Поступи
5.VI.19

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Фок и А. Б. Налбандян. Вопросы химической кинетики ка и реакционной способности. Изд-во АН СССР, 1955, стр. 219—231.
2. W. A. Bone, J. B. Gardner, Proc. Roy. Soc., A154, 297, 1936.
3. A. S. Egerton, G. J. Minkoff, K. C. Salooja, Proc. Roy A235, 158, 1956.
4. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбан Ж. физ. химии, 30, 798, 1956.
3. Р. И. Мошкина, Н. Галанина и А. Б. Налбандян, Изв СССР, Отд. хим. н., 10, 1725, 1959.
6. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбан Ж. физ. химии, 32, 851, 1957.
7. R. Norrish, S. Foord, Proc. Roy. Soc., A157, 503, 1936; R. Nor Disc. Faraday Soc., Hydrocarbons, 10, 296, 1951.
8. M. Vanpee, F. Grard, Fuel, 34, 433, 1955.
9. И. Н. Антонова, В. А. Кузьмин, Р. И. Мошкина, М. Б. ман, А. Б. Налбандян и Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР хим. наук, 789, 1955.
10. A. C. Egerton, G. J. Minkoff, K. C. Salooja, Combusti Flame, 1, 25, 1957.
11. А. М. Маркевич и Л. Ф. Филиппова, Ж. физ. химии, 31, 2649
12. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбан Ж. физ. химии, 34, 550, 1960.
13. Н. С. Ениколопян, Г. В. Королев и Г. П. Савушкина, Ж химии, 31, 865, 1957.

THE KINETICS AND MECHANISM OF METHANE OXIDATION

II. KINETICS OF ACCUMULATION OF INTERMEDIATE PRODUCTS

L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan and *A. B. Nalbandyan (Mosc*

Summary

Hydrogen peroxide in addition to formaldehyde has been shown to form in t dation of methane in a HF treated quartz vessel at 423—513° C. Formaldehyde ha shown to be a primary intermediate and the peroxide to form from oxidation formaldehyde.

The maximum yield of formaldehyde has been found to be a linear functio initial pressure of the reaction mixture and to be independent of the oxygen concen in the mixture over a wide range of pressures.

The activation energy of formaldehyde formation has been determined (E $\approx$ 7.8 *kcal/mole*). The relative yield of hydrogen peroxide has been shown to fall w crease in temperature.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 5

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ

И. Л. Розенфельд, Е. Н. Ланцева и Е. И. Калинина

Из немногочисленных литературных источников, имеющихся в на- распоряжении по цирконию, можно заключить, что за последние го- уделялось значительное внимание исследованию процессов анодного сления с целью получения защитных слоев [1—8].

Сущность процесса анодирования заключается в том, что поверхность лла электрохимически окисляется в соответствующих электролитах словиях, когда обрабатываемый металл является анодом в электро- ческой ячейке. При анодной поляризации на поверхности металла, в симости от потенциала электрода, могут протекать несколько электрод- реакций:

$$Zr \rightarrow Zr^{4+} + 4e, \qquad E = -1{,}53\ V; \qquad (1)$$

$$Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 4H^+ + 4e, \quad E = -1{,}43\ V; \qquad (2)$$

$$Zr + 4OH^- \rightarrow ZrO_2 + 2H_2O + 4e, \quad E = -2{,}24\ V; \qquad (3)$$

$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e, \quad E = -1{,}28\ V. \qquad (4)$$

Потенциал реакций может быть рассчитан, исходя из изменения одной энергии. Так, например, потенциал образования двуокиси ония по уравнению (3) равен

$$\Delta F^\circ = \Delta F_{ZrO_2} + 2\Delta F_{H_2O} - 4\Delta F_{OH} =$$
$$= -244\,400 - 2(-56\,690) - 4(-37\,590) = -207\,000;$$
$$\Delta E = \frac{\Delta E}{n \cdot 23060} = \frac{-207000}{4 \cdot 23060} = -2{,}24\ V.$$

отенциалы реакций, приведенные выше, свидетельствуют о том, что ирконии наряду с процессом анодного растворения могут легко про- ть и реакции, приводящие к образованию двуокиси циркония, т. е. лению поверхности. Достаточно при анодной поляризации циркония чительно сдвинуть его потенциал от стационарного значения в по- тельную сторону, как начинается процесс окисления; при этом на лле образуется тончайшая беспористая окисная пленка толщиной 200 Å.

еличина ионного тока I_+, идущего на образование пленки, опреде- ся силой приложенного электрического поля и выражается следующей рической формулой [4]:

$$I_+ = A_+ \exp B_+ F, \qquad (5)$$

I_+ — А/*см*²; A_+ — А/*см*² $\sim 10^{-11}$ А/*см*²; B_+ — *см*/V = $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ *см*/V; V/δ; δ — толщина пленки в сантиметрах; V — напряжение.

ри росте пленки напряженность поля значительно снижается, и ождение ионов металла и кислорода затрудняется. Напряженность в окисной пленке, обеспечивающая достаточный для роста пленки ионов, должна быть не менее $\sim 5 \cdot 10^6$ V/*см*.

В отсутствие растворяющего действия электролита процесс р
пленки довольно быстро прекратился бы вследствие образования спл
ного окисного слоя. Возможность получения более толстых пле
определяется, таким образом, способностью электролита растворять ок
с образованием в нем пор. Скорость роста пленок поэтому сильно за
сит от состава электролита, влияющего на структурные свойства окс

Рассматривая взаимодействие оксида с электролитами, приходи
заключить, что при анодном окислении циркония мы находимся в осо
условиях. Поскольку цирконий легко образует ковалентные связи
он активно взаимодействует с окислителями и, в частности, с кислород
Только фтор является единственным элементом, обладающим гора
большим сродством к цирконию, чем кислород, поэтому он и спосо
вытеснять кислород из соединений металла в водных растворах. Фтори
водородная кислота является единственной галоидной кислотой,
торая реагирует с окисью циркония. Способностью циркония образо
вать ковалентные связи объясняется тот факт, что растворяющее дейст
электролитов проявляется по отношению к цирконию значительно сла
чем, например, к алюминию.

Число электролитов, в которых можно на цирконии получить бе
ристые изоляционные пленки благодаря исключительной стабильн
двуокиси циркония, значительно больше, чем у других металлов.

Напряжение на электролитической ячейке выражается форму

$$V = (E_а + iR_п) + iR_э + E_к.$$

Учитывая, что электрохимическая поляризация ($E_а$ и $E_к$) невел
а омическое падение потенциала в электролите ($iR_э$) также мало, мо
в первом приближении принять, что падение потенциала наблюда
в основном в пленке

$$V \approx iR_п.$$

Таким образом по изменению напряжения на клеммах ванны можн
дить о характере и свойствах образующихся пленок. Пленки, обла
щие высоким сопротивлением, будут приводить к значительному
напряжения на клеммах ванны.

В настоящей статье приводятся некоторые результаты, получе
при анодном окислении циркония в ряде электролитов: в раствора
ратов [$(NH_4)_3BO_3$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$], карбонатов [Na_2CO_3, $(NH_4)_2C$
фосфатов [Na_3PO_4] и в растворах кислот [HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 H_3

Экспериментальная часть

Работа выполнялась с переплавленным цирконием, полученным йодидны
собом, при этом был использован металл различной степени чистоты. Примен
листовой материал предварительно проходил термообработку, выполненную пр
в течение 2 час.

Образцы размером $10 \times 3 \times 0{,}7$ *мм* зачищались наждачной бумагой, промы
водой, обезжиривались в спирте и затем травились в растворе следующего со
50 частей H_2O, 50 частей HNO_3 (концентрированной) и 8 частей HF (48%). П
ленные, тщательно промытые и высушенные образцы после выдерживания в эксси
взвешивали на микровесах. Включенные в качестве анодов образцы подвер
анодному окислению; опыты проводились при постоянной плотности тока (
1 mA/*см*^{2}). Продолжительность опытов была различной, от 5 мин. до 6 час. Кол
прошедшего электричества определялось при помощи кулометра. Толщина
обычно определялась весовым методом, а весьма тонких пленок — по цветам
ференции.

В основе весового метода лежит определение привеса анодированного обр
счет адсорбированного кислорода. Расчет толщин производился по следующе
муле:

$$\delta = \frac{(P_2 - P_1) \cdot 3{,}85 \cdot 10\,000}{5{,}85 \cdot S},$$

— толщина пленки в микронах; P_2 — вес образца в граммах после анодирования; — вес образца в граммах до анодирования; 5,68 — уд. вес компактной двуокиси кония; S — поверхность образца в $см^2$; 3,85 — фактор перевода O_2 в ZrO_2.

При расчете толщины пленки по весовым показателям, согласно приведенному знению, не учитывается пористость.

Оптический метод применялся нами для определения толщины пленок цветов рференции. В основе этого метода лежит сравнение цвета полученной пленки с том интерференции, который дает воздушный зазор определенной толщины. Зная фициент преломления света в веществе пленки и порядок цвета пленки, можно еделить ее толщину по следующей формуле:

$$\delta = Dn, \tag{9}$$

D — толщина воздушного зазора; n — коэффициент преломления ZrO_2, равный

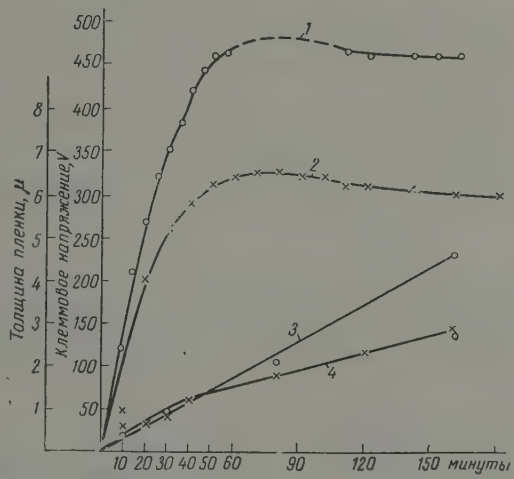


Рис. 1. Изменение *1, 2* — клеммового напряжения и *3, 4* — толщины пленки при анодировании циркония различного состава в 2,5% $(NH_4)_3BO_3$ при 1 $mA/см^2$: *1—3* — цирконий II; *2, 4* — цирконий I

В процессе анодирования были получены кривые зависимости клеммового напря- ия ячейки от продолжительности анодирования (V — t), являющиеся, как указы- ось, основными характеристиками процесса. На рис. 1—6 приведены кривые t, полученные в перечисленных выше растворах. Рассмотрение кривых показы- т, что наиболее высокое клеммовое напряжение наблюдается в растворах боратов; симальная величина его для циркония высокой чистоты (II) составляет ~500 V, я циркония менее чистого (I) 350—380 V (рис. I). Такой же величины достигает ммовое напряжение в слабых растворах (0,3—0,1%) борной кислоты (рис. 2).

Анодирование после достижения максимального напряжения сопро- ждается незначительным снижением напряжения (~30—50 V).

При достижении 430—450 V на восходящей ветви кривой V—t наблю- ись пробои пленки со свечением; после перехода через максимум све- ие прекращалось.

В растворах карбонатов и фосфатов также формируются пленки вы- кого сопротивления, клеммовое напряжение достигает максимального чения, равного 380 и 270 V, соответственно (рис. 3), при дальнейшем дировании величина его не изменяется; пробоев и свечения образца наблюдается.

В разбавленных растворах HNO_3 (12%) (при плотности тока 1,6 $Am/см$) H_3PO_4 (10—40%) через 20—30 мин. после начала опыта клеммовое пряжение достигает 180—230 V соответственно (рис. 4, 5), при этих

напряжениях наблюдаются пробои со свечением; рост напряжения пр тически прекращается. В концентрированной HNO_3 и 20% HNO_3 фор рование пленки происходит при низких напряжениях, а именно: в конц трированной напряжение не превышает 2 V, в 20%-ной не превышает 1

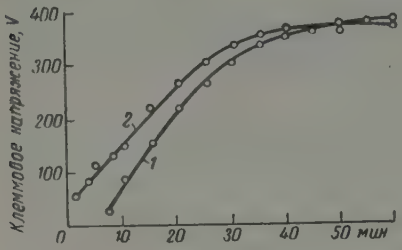


Рис. 2

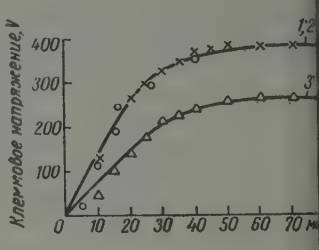


Рис. 3

Рис 2. Изменение клеммового напряжения при анодировании циркония в рас рах бората аммония и борной кислоты: цирконий 1, плотность тока 1 mA/см², 2,5% $(NH_4)_3BO_3$; 2 — 0,3% H_3BO_3

Рис. 3. Изменение клеммового напряжения при анодировании циркония высо частоты (II) в 2,5%-ных растворах солей при плотности тока 1 mA/см²: 1 — Na_2C 2 — $(NH_4)_2CO_3$; 3 — Na_3PO_4

В растворах серной кислоты (10—40%) рост напряжения наблюда ся в течение 20 мин. при достижении наибольшего значения, равн 120—130 V, отмечаются пробои и резкое падение напряжения (рис.

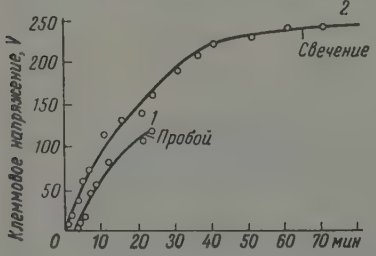


Рис. 4. Изменение клеммового на жения при анодировании циркони в растворах серной и фосфорной ки при плотности тока 1 mA/см²; 1 — H_2SO_4; 2—10% H_3PO_4

Из приведенных данных можно заключить, что пленки с высоким противлением можно получить в большом числе электролитов, что не ненно связано с малой растворимостью ZrO_2. Естественно, что в э условиях должны получаться пленки с мало пористой структурой.

Толщина окисных пленок, сформированных в исследованных элек литах, колеблется в широком диапазоне в зависимости от условий их лучения. В растворах бората аммония были получены пленки толщи до 20 μ (6 час., 3 mA/см²).

Толщина пленки определяется продолжительностью анодировани чистотой металла. На рис. 1 (кривые 3, 4) показан рост толщины пле во времени при анодировании циркония различной чистоты в раств бората аммония. Как видим, кривая μ—t (3), полученная на цирко высокой чистоты, имеет больший наклон, чем кривая μ—t (4) для бо загрязненного металла; наибольшая толщина пленки через 160 ми первом случае составляет 4,5 μ, во втором 2,7 μ.

На рис. 6 представлены кривые изменения скорости формирова пленки во времени. Как видим, толщина слоя окисла, образующегося

ождении через 1 $см^2$ видимой поверхности образца 1 k электричества, еличением количества пропускаемого электричества уменьшается; меньшение особенно значительно для менее чистого металла (кривые

олщина окисной пленки и скорость ее формирования во времени при ировании в растворах тетрабората натрия (как показывает рис. 6 и

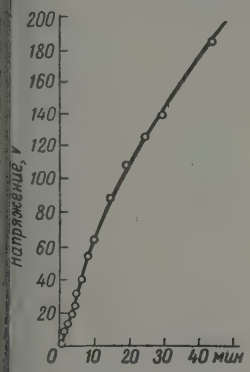


Рис. 5

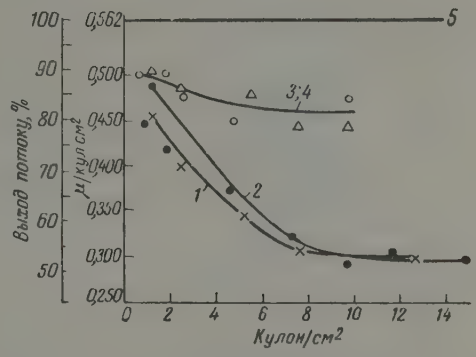


Рис. 6

5. Изменение клеммового напряжения при анодировании циркония I в 12% азотной кислоте при плотности тока 1,6 mA/$см^2$

6. Прирост анодной пленки и эффективность тока в 2,5%-ных растворах борно-х и углекислых солей; 1 mA/$см^2$: *1* — $Na_2B_4O_7$; *2* — $(NH_4)_3BO_3$; *3* — Na_2CO_3; *4*—$(NH_4)_3BO_3$; *5* — теоретическая кривая

ень близки к значению этих величин, полученных в борате аммония. ке относится и к анодированию в растворах карбонатов. На рис. 6 ые *3*, *4*, отображающие скорость роста пленки во времени при ано-вании в соде и борате аммония, практически имеют один ход.

ак и следовало ожидать по ходу кривой $V—t$, в фосфате натрия фор-ются более тонкие окисные слои, чем в растворах боратов и карбо-в.

растворах фосфорной кислоты (10—40%) при максимальном на-кении, достигаемом обычно через 20—25 мин., формируются цветные ки толщиной 0,4—0,5 μ. Скорость формирования пленки в течение времени практически не изменяется: через 10 мин. она равна 0,395 $м^2$, а через 20 мин. 0,391 $\mu/k \cdot см^2$.

растворах серной кислоты (10—40%) толщина пленки при макси-ном напряжении не превышает 0,25 μ.

концентрированной HNO_3 максимальная толщина пленки равна более толстые пленки растрескиваются и осыпаются, что отмечалось е при получении пленок такой же толщины в борате аммония.

вет пленок зависит от их толщины; тонкие пленки (до 0,3 μ) имеют е интерференционные цвета; утолщаясь, пленка приобретает темный с различным оттенком, при толщине 0,5—1,5 μ становится темно-й. Более толстые пленки имеют светло-серый цвет. Исключение в ом случае составляют пленки, полученные в концентрированной $_3$: они имеют черный цвет.

словия анодирования и свойства полученных пленок приведены в 1.

некоторых случаях толщина полученных пленок определялась на-икроскопическим методом; было найдено, что исследованные пленки амом деле имеют значительно большую толщину, чем это было уста-ено расчетом на основании весового метода. Разница между толщи-

ной, определенной металлографически, и толщиной, определенной ве методом, обусловлена тем, что в уравнении (8) подставлялся уде вес компактной двуокиси циркония. На самом же деле пленки пористую структуру. Сопоставление данных весового и металлог

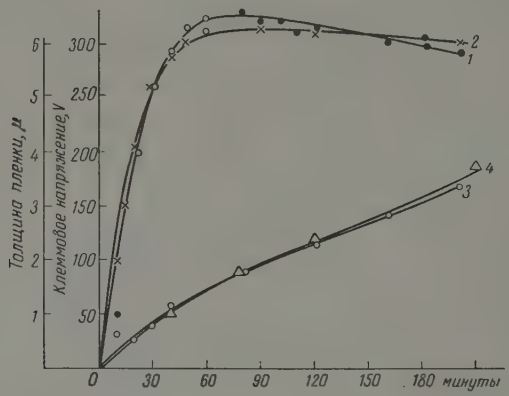


Рис. 7. Изменение: *1*, *2* — клеммового напряжения и *3*, *4* — толщины пленки при анодировании циркония в 2,5%-ных растворах боратов, 1 mA/*см*²; цирконий I: *1*, *3* — $(NH_4)_3BO_3$: *2*, *4* — $Na_2B_4O_7$

ческого методов дает возможность сделать некоторые предварител выводы о пористости пленок.

Сформированные пленки подвергались электронографическому лизу. Было показано, что пленки, полученные в 12%-ной HNO_3, явля окисью циркония ZrO_2, имеющей гранецентрированную решетку, пле полученные в борате аммония, кристаллической структуры не обнар вают.

Механические свойства пленок: эластичность, стойкость проти ханических воздействий, склонность к растрескиванию сильно за от толщины пленок. Наиболее прочными и эластичными являются то пленки толщиной до 1 μ. Эти пленки при изгибе не обнаруживают щин и механически трудно удаляются с образца. Пленки 3 μ при из дают видимые на глаз трещины, более толстые пленки в 10—15 μ ра скиваются и шелушатся. Последнее связано с тем, что пленки посл стижения некоторой толщины находятся под действием сильных вну них напряжений.

Произведенный нами расчет отношения объема окисла к объему талла по уравнению:

$$\frac{V_{\text{окисла}}}{V_{\text{металла}}} = \frac{Md}{n\gamma A}; \qquad K = \frac{123{,}23 \cdot 6{,}49}{1{,}5 \cdot 7 \cdot 91{,}22} = 1{,}55$$

где M — молекулярный вес окисла; d — удельный вес металла; n — сло атомов металла в окисле; γ — удельный вес окисла; A — атом вес окисла), показал, что объем окисла в 1,5 раза больше объема мета из которого оксид сформирован. Последний показатель, будучи бл приятным, с точки зрения полного покрытия окисляемой поверхн одновременно указывает на то, что рост сопровождается накопле внутренних напряжений. Последнее особенно сильно проявляется заметном увеличении толщины пленки, что сопровождается, как указывалось, растрескиванием.

Электролит	Плотность тока, mA/см²	Время анодирования, минуты	Клеммовое напряжение, V	Свойства пленок			Примечание
				Толщина μ	Цвет	Механические свойства	
2,5% $(NH_4)_3BO_3$	1	10—15	120	0,25	Розовая	Эластичная, плотноприлегающая	Анодирование в 2,5% растворах $Na_2B_4O_7$ и Na_2CO_3
	1	40	350—470	0,1—1,1	Темно-серая	Эластичная, при изгибе не растрескивается	
	1, 2, 3	2—6 часов	350—470	3—20	Светло-серая	Пленки толще 3 μ при изгибе растрескиваются; 15—20 μ пленки самопроизвольно растрескиваются	По характеристикам и свойствам пленок аналогично аподированию в борате аммония
10—40% H_3PO_4	1	10	120	0,2	Фиолетовая	Эластичная	
	1	20	200	0,4—0,5	Серая с синим оттенком	То же	
10—40% H_2SO_4	1	10—15	120	0,2	Желто-зеленая	»	
0,3% H_3BO_3	0,5	30	100	0,20	Цветная	»	В растворах, более концентрированных, наблюдается местное анодное растворение
	1	30	300	0,5	Серая		
60% HNO_3	1,5	До 6 час.	0,2—2	0,4—15	Черная, блестящая	Плотноприлегающая, шелушение при толщине больше 5 μ	
12% HNO_3	1—1,5	30—240	7—10	0,4—0,9	Серая	Эластичная, плотноприлегающая	
	1,6	10—15	185	0,2—0,9	Светло-серая		

Весьма важным показателем, характеризующим процесс анод окисления, является эффективность тока η. Под эффективностью т следует понимать отношение ионного тока, т. е. части тока, идущей посредственно на образование окисла, ко всему току, прошедшему ч ячейку:

$$\eta = \frac{I_+}{I_+ + I_-} \cdot 100,$$

I_+ — ионный ток, I_- — электронный ток.

Поскольку количество циркония, растворившееся в борате и ка нате при анодировании, оказалось ничтожно малым (меньше 0,00 *г/см² час*), оно в расчет может не приниматься, а, следовательно, фективность тока может быть выражена следующим образом:

$$\eta = \frac{\mu_{эксп} \cdot 100}{\mu_{теор}},$$

где

$$\mu_{теор} = \frac{0{,}000320 \cdot 10000}{5{,}68} = 0{,}562 \ \mu/к \cdot см^2;$$

$\mu_{эксп}$ = 0,562 × количество электричества в кулонах, прошедшее через я ку во время опыта; 5,68 — удельный вес компактной окиси цирко

Таблица 2

Эффективность тока при анодном окислении циркония

Плотность тока 1 mA/*см²*

Цирконий I

2,5% $(NH_4)_2BO_3$		2,5% $Na_2B_4O_7$	
Количество пропущенного электричества, *к/см²*	η	Количество пропущенного электричества, *к/см²*	η
1,20	88	1,19	81
1,83	—	2,44	71
2,64	78	5,21	61
4,69	67	7,60	56
7,22	57	12,64	53
9,35	52		
11,30	54		
14,97	53		

Цирконий II

2,5% $(NH_4)_2BO_3$		2,5% Na_2CO_3	
Количество пропущенного электричества, *к/см²*	η	Количество пропущенного электричества, *к/см²*	η
0,64	89	1,20	87
1,20	92	2,38	86
1,80	89	5,49	86
2,35	87	7,38	81
9,60	85	9,62	81

0,000320 — теоретическое количество ZrO_2 в граммах, образующееся прохождении через ячейку 1 кулона электричества.

Данные об эффективности тока, полученные нами, приведены в та

Рассмотрение данных показывает, что в растворах боратов и кар тов отмечается высокая эффективность тока. Величина ее колебле широких пределах в зависимости от продолжительности процесса и

металла. Так для циркония высокой чистоты эффективность тока те аммония равна 85—89%; в растворах карбонатов 81—88%; для чистого металла наблюдается более широкое колебание эффектив- во времени, а именно: от 88 до 53%. Графически это показано на . Такое сильное снижение эффективности связано с расходованием ого количества электричества на окисление ионов гидроксила. растворах кислот — серной и фосфорной — эффективности тока зна- но ниже, чем в растворах солей.

оведенное исследование позволяет рекомендовать следующие элек- ы и режимы анодного окисления циркония:

2,5—5% $(NH_4)_3BO_3$ 2,5—5% $Na_2B_4O_7$ 2,5—5% Na_2CO_3	1 mA/*см*², 40 мин. (~1 μ);
10—40% H_3PO_4	1 mA/*см*², 20—25 мин. (~0,4 μ);
10—40% H_2SO_4	1 mA/*см*², 10—15 мин. (~0,2 μ);
12% HNO_3	1,6 mA/*см*², 30 мин (~0,4 μ).

лученные по этим режимам пленки имеют толщину 0,2—1 μ; обна- ают хорошее сцепление с металлом и высокую эластичность.

Выводы

чен процесс анодного окисления циркония в растворах солей (бо- карбонаты) и кислот (азотная, серная, фосфатная). Установлен ер изменения клеммового напряжения в процессе роста пленки; ена толщина полученных пленок в зависимости от продолжитель- анодирования; определена эффективность тока в процессе анодi- я циркония в растворах боратов и карбонатов.

Академия наук СССР
ситут физической химии
Москва

Поступила
23.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

ierschulze und Betz, Z. Electrochem., **37**, 726, 1931.
gers, Classen und Zernike, Z. Phys., **74**, 593, 1932.
ing and Charlesby, Proc. Phys., Soc., **67B**, 201, 1954.
rlesby, Acta metallurgica, **1**, № 3, 340, 1953.
h and Phuther, J. Electrochem. Soc., **100**, № 12, 531, 1953.
ghini, Adams, Russelberge, J. Electrochem. Soc., **101**, № 8, 1954.
ghini, Adams, Russelberge, J. Electrochem. Soc., **102**, 9, 1955.
ing and Charlesby, Acta metallurgica, **5**, № 2, 667, 1954.
ental, Industr. and Engng Chem., **46**, № 3, 528, 1954.

ANODIC OXIDATION OF ZIRCONIUM

L. Rosenfel'd, E. N. Lantseva and *E. I. Kalinina* *(Moscow)*

Summary

nodic oxidation of zirconium in salt (borate and carbonate) and acid (nitric nd phosphoric) solutions has been investigated. The nature of the change in the voltage has been elucidated. The thickness of the films formed as function of the of the anodizing process has been determined. The current efficiency has been he process in borate and carbonate solutions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ БОРА ПРИ РАВНОВЕСНОМ ИСПАРЕНИИ ФТОРИСТОГО БОРА

Н. Н. Севрюгова, О. В. Уваров и Н. М. Жаворонко

В настоящее время в ядерной технике все больше возрастает п
нение стабильных изотопов бора как легкого B^{10}, обладающего бол
захватом нейтронов, так и тяжелого B^{11} с весьма малым захватом
Получение изотопов бора B^{10} и B^{11} может быть осуществлено нес
кими способами, но наиболее эффективными и производительным
ляются ректификация галогенидов бора и изотопный обмен между
генидом бора и его комплексом с некоторыми органическими соеди
ями, чаще всего с эфирами. Оба последних сп
могут быть применены для получения больши
личеств изотопов бора.

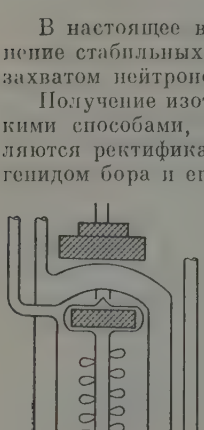


Рис. 1. Испарительные сосуды

Однако до сих пор мало опубликовано рабо
торые посвящены определению зависимости ко
циентов разделения изотопов бора от темпер
как при испарении, так и при изотопном о
Данная работа и посвящена определению з
мости коэффициентов разделения α от темпер
для системы $B^{11}F_3$—$B^{10}F_3$ при равновесном и
нии. Для этой системы коэффициент разде
при —103° был впервые определен из работ
тификационной колонны [2]. Он оказался р
1,008. Позже другие авторы [3] также на ко
при —100° определили α, значение которого
лось равным 1,0065 ± 0,0003. В этих работах н
водится значений α для других температур.
считать, что эти результаты достаточно хоро
падают. Из работы ректификационной колонны
трудно получить точное значение α; в основн
обусловлено колебаниями в соотношении п
В нашем случае коэффициенты разделения определялись методом
ской дистилляции: при равновесном испарении большого количес
щества до малого остатка с последующим расчетом по формуле

$$\frac{N_к}{N_0}\left(\frac{1-N_0}{1-N_к}\right)^{1/\alpha}=\left(\frac{G_0}{G_к}\right)^{\alpha-1/\alpha},$$

где N_0 и $N_к$ — содержание редкого изотопа в жидкости в н
конце испарения; G_0 и $G_к$ — начальное и конечное количество ве
При рэлеевской дистилляции требуется соблюдение условий иде
равновесного испарения [4]. Точность определения зависит от ве
отношения $G_0/G_к$, которое обычно составляет несколько сотен или
а также главным образом от точности определения N_0 и $N_к$. В
случае степень сжатия $G_0/G_к$ была близка к 1000. Для получени
степени сжатия приходилось процесс испарения проводить в две
Испарительные кубы представляли собой сосуды — один емкостью

й — 5 *см*³ (рис. 1). Мешалки в обоих сосудах были стеклянные с тями и с впаянными на концах магнитами. Обе мешалки приво- ь одновременно в движение вращением магнита, расположенного осуда. Оба сосуда помещались в кожухе, который во время испа- служил в качестве вакуумной рубашки. Для лучшего перемешив- жидкости в малом сосуде к лопасти мешалки были прикреплены ые пружинки.

ема всей установки представлена на рис. 2. Основная часть ее — тельные кубы *5* и *6* — помещена в криостат, представляющий собой

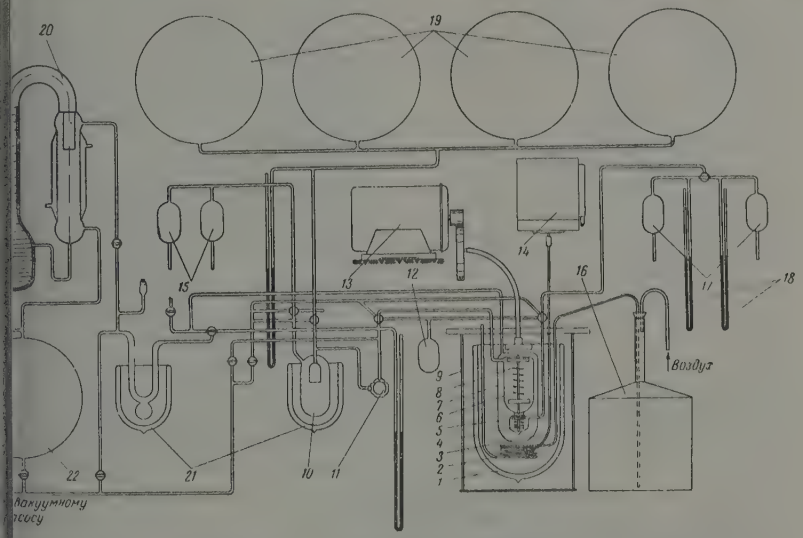


Рис. 2. Схема установки для определения коэффициента разделения

Дьюара *1*, помещенный в стакан из органического стекла *9*. ı закрывался плотно пригнанной крышкой. В криостат заливался тан. Перемешивание его осуществлялось пропеллерной мешалкой *3*. дение изопентана осуществлялось пропусканием жидкого азота змеевик *4*. Температура изопентана измерялась термопарой (медь- нтан).

гнитная мешалка приводилась в движение мотором *13* с перемен- ислом оборотов вала. В системе имелся также сборник конден- *0*, дозирующий вентиль *11*, при помощи которого поддерживалось нное давление при испарении; ловушка *12*, в которую собирался к продукта после испарения из большого сосуда, и система для конечного остатка, состоящая из двух ампул *17* и вакуумметров установке имелось также хранилище *14* для газообразного BF_3. редставляло собой четыре круглодонные колбы общей емкостью 45 *л*. ı система тщательно проверялась на герметичность. После того стема оказалась герметичной, из хранилища отбиралось известное ество фтористого бора в большой испарительный сосуд. Испарение льного и малого испарительных сосудов производилось для одного при одних и тех же условиях, т. е. при одном и том же числе тов мешалки с одинаковой скоростью испарения и при одном и давлении. Испарение из большого сосуда *5* производилось в сбор- до остатка 5 *см*³ жидкости. Этот остаток полностью переводился шку *12* и из нее—в малый испарительный сосуд. Из малого сосуда

испарение велось до последней капли, которая затем переводил ампулы *17*. Объем ампул был известен заранее.

В кожухе сосудов во время испарения поддерживалось дав 10^{-3} *мм* рт.ст. с тем, чтобы колебания температуры в изопента оказывали влияния на испарени ристого бора. Условия испа выбирались после проведения предварительных опытов, в ко изменялось число оборотов ме или скорость испарения.

Таблица 1

Зависимость величины α от скорости перемешивания

(температура испарения — 104,6°С; $\alpha = p_{B^{11}F_3}/p_{B^{10}F_3}$)

Число оборотов мешалки	α	$\alpha_{ср}$	Ошибка
100	1,0059	1,0058	±0,0001
100	1,0058		
200	1,0076		
200	1,0088		
200	1,0082	1,0074	±0,0003
200	1,0062		
200	1,0064		
250	1,0068	1,0072	±0,0004
250	1,0076		
300	1,0067		
300	1,0068	1,0070	±0,0006
300	1,0080		
300	1,0069		

Влияние скорости ремешивания. Скорость щения мешалки изменялась в сосудах от 100 до 300 об/мин сохранении всех остальных усл постоянными.

Из табл. 1 видно, что макси ное значение коэффициента ра ния соответствует числу обо мешалки 200 и более. При ме число оборотов перемешивание димо, недостаточное. Увеличени ла оборотов от 200 до 300 прак ски не дает изменения, так как ница в величинах лежит в пре ошибки анализа; видимо, раз гивания при 300 оборотах не п далось. Влияние скорости испа было изучено в интервале от 0 0,7 *см*³ с 1 *см*² поверхности испарения в час. Измерение скорости изводилось в небольшом интервале, и практически величина коэф ента разделения оставалась постоянной.

Определение зависимости величины коэффициента разделения от температуры кипения производилось при скорости вращения мешалки от 200 до 300 об/час. и при скорости испарения не более 0,7 *см*³/*см*²/*час*. Измерения производились в интервале температур от 157 до 168°К. Результаты измерений представлены в табл. 2 и на рис. 3, на котором каждая точка кривой представляет среднее значение из нескольких определений.

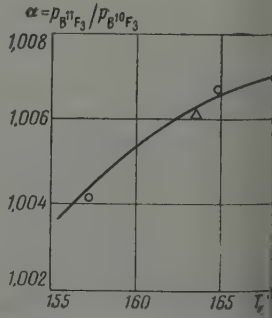


Рис. 3. Кривая зависимости фициента разделения от те туры

Величина α уменьшается с понижением температуры, так же как это имело место для системы $B^{11}Cl_3$—$B^{10}Cl_3$. Аналитически эта зависимость может быть выражена:

$$\alpha = ae^{-m/T},$$

где a и m — коэффициенты, а T — абсолютная температура.

В нашем случае $a = 1{,}0488$, $m = -6{,}17$,

$$\alpha = 1{,}0488\, e^{-6{,}17/T}$$

или в более удобной форме для пользования

$$\lg \alpha = 0{,}01903 - \frac{2{,}6796}{T}.$$

Таблица 2

Зависимость величины коэффициента разделения от температуры кипения

p, *мм* рт. ст.	Т. кип., °С	$\alpha_{оп}$	$\alpha_{ср}$	$\alpha_{расч}$	Ошибка
760	—101,7	—		1,008	
600	—104,6	1,0076			
600	—104,6	1,0088			
600	—104,6	1,0082			
600	—104,6	1,0062			
600	—104,6	1,0064			
600	—104,6	1,0068	1,0072	1,0072	±0,0003
600	—104,6	1,0076			
600	—104,6	1,0067			
600	—104,6	1,0063			
600	—104,6	1,0080			
600	—104,6	1,0069			
500	—106,5	—		1,0068	
400	—108,3	1,0075	1,0067	1,0064	±0,0010
400	—108,3	1,0060			
350	—109,6	1,0049			
350	—109,6	1,0067	1,0061	1,0061	±0,0005
350	—109,6	1,0068			
350	—109,6	1,0060			
200	—115,9	1,0049			
200	—115,9	1,0032	1,0044	1,0046	±0,0006
200	—115,9	1,0058			
100	—123	—	—	1,0027	

оэффициент m в уравнении (2) представляет отношение разности т испарения для изотопных форм фтористого бора к газовой постоян-

$$m = \frac{\lambda_{B^{10}F_3} - \lambda_{B^{11}F_3}}{R} = \frac{\Delta\lambda}{R},$$

а

$$\Delta\lambda = mR = 6{,}17 \cdot 1{,}987 = 12{,}2 \text{ кал/моль}.$$

зотопный анализ. При изменении объемов в 1000 раз изме- в концентрации редкого изотопа происходило всего в 1,04 раза, но- ошибка в определении величины коэффициента разделения в ос- м зависит от неточности изотопного анализа. Анализ проб произво- на масс-спектрометре МС-4. Основной трудностью при измерении ного состава фтористого бора на масс-спектрометре, так же как и чае измерения образцов хлористого бора, являлась реакционная бность вещества, а также его способность адсорбироваться на ме- ческих и стеклянных поверхностях.

ми была изготовлена металлическая система напуска, из стекла лишь ампула, которая припаивалась через ковар.

я система откачивалась до глубокого вакуума ртутным диффузион- асосом. Адсорбированные газы удалялись длительным прогревом °С как трубки масс-спектрометра, так и всей системы напуска. прогрева фон во всем интервале масс фтористого бора: B^+, BF^+ и BF_3^+ отсутствовал. Анализ проб производился по пикам $(B^{11})^+$ $)^+$, так как согласно исследованиям [5] примеси не дают «пиков», тствующих этим массам. Для уменьшения ошибки измерение пары производилось не менее 20 раз, что требовало 15 мин. В течение времени не было замечено разделения изотопов, и отношение высот $(B^{11})^+/(B^{10})^+$ оставалось постоянным. Измерение стандарта и про- изводилось в одних и тех же условиях. Измерялось несколько проб рта и бралось для расчета среднее значение из них.

Пробы анализировались также на содержание примесей, в основ на SiF_4, так как фтористый кремний имеет т. кип. — 84,8°С и при ис рении почти целиком остается в остатке.

Г. М. Панченковым, В. Д. Моисеевым, Н. А. Лебедевым [6] было п изведено исследование зависимости отношения высот пиков $(B^{10}F_2)^+$ $(Si^{28}F_3)^+$ $f = \frac{\text{высота пика } (B^{11}F_2)^+}{\text{высота пика } (Si^{28}F_3)^+}$ от содержания фтористого кремния в В В нашем случае f было более 100. Это соответствует содержанию S менее 0,1 мол. %.

Выводы

1. Определена температурная зависимость коэффициента разделе для изотопов бора [уравнение (3)] при равновесном испарении фторис бора в интервале температур от 157 до 168°К методом рэлеевской дис ляции. Дано уравнение этой зависимости.

2. Подтверждено, что легколетучим компонентом является B^{1} С повышением температуры коэффициент разделения увеличивается, говорит о целесообразности проведения ректификации BF_3 при атмос ном или повышенном давлении.

Поступила
23.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. Hughes, J. A. Harvey, Neutron Cross Sections. McGraw-Hill Company Inc. New York, 1955.
2. Ю. К. Мюленфордт, Г. Г. Зиверт, Т. А. Гагуа, Доклад на союзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и бильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, Москва, ан 1957 г. Изд-во АН СССР, 1958.
3. U. Kronberger, P. T. Nettley Ruley, Angew. Chem., 564, 1
4. Н. Н. Севрюгова, О. В. Уваров и Н. М. Жаворонков, ная энергия, № 4, 113, 1956.
5. O. Osberhaus, Z. Phys., 128, 366, 1950.
6. Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев и Н. А. Лебедев, Докл СССР, 100, № 6, 1955.

SEPARATION FACTORS OF BORON ISOTOPES IN THE EQUILIBRIUM VAPORIZATION OF BF_3

N. N. Sevryugova, O. V. Uvarov and *N. M. Zhavoronkov (Moscow)*

Summary

The temperature dependence of the isotope separation factor of boron in the ée rium vaporization of BF_3 has been determined at 157 to 168° by the Raleigh disti method. An equation of the dependence has been presented: $\alpha = 1.0488e$ Within the above range of temperatures the volatile component is $B^{11}F_3$.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXIV 1960 № 5

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ РОДАНИСТЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Я. И. Туръян и Г. Ф. Серова

ним из нас [1] было высказано предположение, что появление трех ографических волн никеля в присутствии роданистого фона при к концентрациях роданида обусловлено замедленностью образова- поверхности электрода роданистых комплексов никеля. Первая вол- ри более положительных потенциалах) вызвана замедленным обра- ием более высокого комплекса, вторая — более низкого и третья — ровосстановлением простых ионов никеля.

нетический характер первой волны был также отмечен Танака и Тамамуши тя эти авторы обнаружили только две волны, что объясняется добавлением вору желатины [1], значительно снижающей как вторую волну, так и волну х ионов никеля. Необходимо отметить, что предложенный авторами [2] меха- лектровосстановления роданистых комплексов никеля в области больших кон- ций роданида ($\geqslant 0{,}03$ *М*), когда образуется только одна волна, основан на весь- ближенном анализе зависимости между потенциалом полуволны и концентра- данида. Авторы [2] даже не располагали данными об устойчивости различных данистых комплексов никеля в водном растворе. Эти данные были получены Фронеусом [3], определившим константы нестойкости роданистых комплексов в водном растворе.

едставляло интерес проанализировать, с точки зрения механизма са, кинетические волны роданистых комплексов никеля на основа- ории кинетических полярографических токов, чему и посвящено щее исследование.

дует отметить, что, в то время как замедленная диссоциация ком- ых ионов металлов у поверхности электрода уже наблюдалась не- атно [4—6], замедленное образование комплексных ионов можно жить при помощи полярографического метода реже, по-видимому, в случае, когда простой ион металла восстанавливается с очень м перенапряжением.

Экспериментальная часть

и изучены зависимости высот полярографических волн никеля стоянной $c^{\circ}_{Ni^{2+}} = 0{,}140$ *ммоль/л* от концентрации KCNS при посто- ионной силе раствора, равной единице (KCNS + KNO_3) (табл. 1), нцентрации никеля при постоянной $c_{CNS} = 12{,}6$ *ммоль/л* (табл. 2). указанной ионной силы объясняется изученностью при этой ион- ле констант нестойкости роданистых комплексов никеля [3].

едование проводилось при четырех высотах резервуара с ртутью (табл. 1), ной стороны, позволило получить более надежные данные по константам ско- еакций и, с другой стороны, давало возможность установить природу предель- ов. Характеристика капилляра при $h = 59$ *см*, $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}66$ *мг*$^{2/3}$ *сек*$^{-1/2}$. тура исследования 25° С. Кислород удалялся продувкой водородом. Несмотря таточную четкость волн (рис. 1), повторение опытов с различными капилля- волило констатировать хорошую воспроизводимость результатов. При этом ось особое внимание на получение по возможности в одинаковых условиях раммы фона, которая использовалась при нахождении высот волн.

Табл

Предельные токи первой (i_k), первой + второй (Σi_k) и общей (i_d) волн никеля на фоне $KNO_3 + KCNS$

h, см	34			47			59			70	
c_{KCNS}, ммоль/л	i_k, μA	Σi_k, μA	i_d, μA	i_k, μA	Σi_k, μA	i_d, μA	i_k, μA	Σi_k, μA	i_d, μA	i_k, μA	Σi μ
0			0,47			0,55			0,63		
1,96	0,034	0,15	0,48	0,034	0,16	0,56	0,034	0,16	0,64	0,034	0,
2,94	0,057	0,21	0,49	0,057	0,22	0,57	0,057	0,23	0,64	0,057	0,
3,92	0,080	0,25	0,51	0,093	0,28	0,59	0,080	0,28	0,66	0,092	0,
4,90	0,12	0,30	0,53	0,12	0,31	0,60	0,12	0,33	0,67	0,12	0,
5,88	0,14	0,36	0,55	0,14	0,37	0,62	0,15	0,40	0,69	0,15	0,
7,84	0,20	0,41	0,55	0,20	0,44	0,63	0,21	0,47	0,70	0,24	0,
9,80	0,25	0,45	0,56	0,26	0,48	0,62	0,26	0,53	0,69	0,29	0,
15,67	0,40	0,53	0,55	0,43	0,59	0,63	0,46	0,66	0,70	0,48	0,
19,6	0,51	0,61	0,60	0,56	0,69	0,70	0,60	0,77	0,78	0,64	0,
23,5	0,52	0,60	0,58	0,60	0,71	0,69	0,64	0,77	0,75	0,70	0,
31,4	0,61	0,64	0,62	0,71	0,77	0,74	0,82	0,92	0,86	0,90	1,

Табли

Зависимость предельного тока первой (i_k), первой + второй (Σi_k) и общей (i_d) волн никеля от концентрации Ni^{2+}

$c_{Ni^{2+}}$, ммоль/л	i_k, μA	$\frac{i_k}{c_{Ni^{2+}}}$, μA/ммоль/л	Σi_k, μA	$\frac{\Sigma i_k}{c_{Ni^{2+}}}$, μA/ммоль/л	i_d, μA	$\frac{i_d}{c_{Ni}}$ μA/м
0,140	0,36	2,57	0,55	3,93	0,67	4
0,264	0,72	2,73	1,09	4,13	1,22	4
1,18	2,99	2,54	4,60	3,90	5,24	4
2,00	4,95	2,47	7,94	3,97	9,10	4
		Ср. 2,58		Ср. 3,98		Ср

Обсуждение результатов

Из табл. 3, где представлено отношение высот соответственно i_k, первой + второй Σi_k и общей i_d волн (рис. 1) к корню квадр из высоты резервуара с ртутью, видно, что при малых концент роданида i_k и Σi_k — кинетические токи, в то время как i_d — диф ный ток. Предельный ток ионов никеля в отсутствие роданида является диффузионным.

Прежде чем рассмотреть механизм процесса, отметим, что, с [3], в исследованных растворах присутствуют ионы: Ni^{2+}, [N $[Ni(CNS)_2]$ и $[Ni(CNS)_3]^-$ с константами нестойкости $K_1 = 6,$ $K_2 = 2,27 \cdot 10^{-2}$ и $K_3 = 1,54 \cdot 10^{-2}$. Используя эти константы, мы тали содержание каждой из форм указанных ионов в зависим концентрации роданида (табл. 4). Из табл. 4 видно, что в исслед интервале концентраций роданида в диффузии к электроду в о участвуют только ионы Ni^{2+} и $[NiCNS]^+$. Используя процентное жание Ni^{2+}, а также i_d Ni^{2+} в $1M$ KNO_3 и допуская, что коэф диффузии этого иона при небольших добавках KCNS к KNO_3 практически не меняется, мы рассчитали ту часть диффузионно которая приходится на простые ионы никеля (табл. 4).

Примем следующие схемы электродных процессов, опреде

дельные токи (первой волны):

$$Ni^{2+} \xrightarrow[k_S]{\text{дифф}} Ni^{2+} + CNS^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [NiCNS]^+ +$$

$$\uparrow k_c \text{ дифф}$$

$$[NiCNS]^+$$

$$+ CNS^- \xrightarrow{k_3} [Ni(CNS)_2] \qquad (1)$$

вой + второй волн:

$$\xrightarrow[k_S]{\text{дифф}} Ni^{2+} + CNS^- \xrightarrow{k_1} [NiCNS]^+ \xrightarrow{\text{восст}} \qquad (2)$$

$$\uparrow k_c \text{ дифф}$$

$$[NiCNS]^+$$

вой + второй + третьей волн):

$$Ni^{2+} \xrightarrow[k_S]{+\text{дифф}} Ni^{2+} \xrightarrow{\text{восст}}$$

$$[NiCNS]^+ \xrightarrow[k_c]{\text{дифф}} [NiCNS]^+ \xrightarrow{\text{восст}} \qquad (3)$$

В соответствии с приведенной схемой общая высота волны i_d определяется ростью диффузии, что и наблюдалось опыте (табл. 3). Предельные токи пер- и первой + второй волн должны за- ть как от скорости диффузии, так и корости реакций, т. е. это будут кине- ские токи.

Для нахождения уравнений, описыва- их зависимость рассматриваемых кине- ских токов от концентрации родани- вначале воспользуемся приближенной ией Брдички—Визнера [7, 8].

На основании этой теории и учитывая у (1), можно записать:

$$= k_S(c_M - c_M^S) + k_c(c_{MX} - c_{MX}^S); \qquad (4)$$

$$i_d = k_S c_M + k_c c_{MX}; \qquad (5)$$

$$i_k = nFq \cdot 10^{-3}\ \mu_1 k_1 c_M^S c_X -$$

$$Fq \cdot 10^{-3} \cdot \mu_1 k_2 c_{MX}^S + k_c(c_{MX} - c_{MX}^S); \qquad (6)$$

$$i_k = nFq \cdot 10^{-3}\ \mu_3 k_3 c_{MX}^S c_X, \qquad (7)$$

i_k — кинетический ток первой волны, k_c — константы диффузионного тока ветственно Ni^{2+} и $[NiCNS]^+$, c_M и c_M^S — центрация Ni^{2+} соответственно в тол- раствора и на поверхности электрода, и c_{MX}^S — то же для иона $[NiCNS]^+$, диффузионный ток, определяемый вы- общей волны (первой + второй + етьей), q — средняя поверхность ртут-

Таблица 3

Зависимость предельного тока от высоты резервуара с ртутью (h' — исправленная высота на обратное давление)

c_{KCNS}, *м.моль/л*	0		1,96			15,7			23,5			31,4		
h, см	$\frac{i_d}{\sqrt{h'}}$, μА см$^{-1/2}$	$\frac{i_k}{\sqrt{h'}}$, μА см$^{-1/2}$	$\frac{\Sigma i_k}{\sqrt{h'}}$, μА см$^{-1/2}$	$\frac{i_d}{\sqrt{h'}}$, μА см$^{-1/2}$	$\frac{i_k}{\sqrt{h'}}$, μА см$^{-1/2}$	$\frac{\Sigma i_k}{\sqrt{h'}}$, μА см$^{-1/2}$	$\frac{i_d}{\sqrt{h'}}$, μА см$^{-1/2}$	$\frac{i_k}{\sqrt{h'}}$, μА см$^{-1/2}$	$\frac{\Sigma i_k}{\sqrt{h'}}$, μА см$^{-1/2}$	$\frac{i_d}{\sqrt{h'}}$, μА см$^{-1/2}$	$\frac{i_k}{\sqrt{h'}}$, μА см$^{-1/2}$	$\frac{\Sigma i_k}{\sqrt{h'}}$, μА см$^{-1/2}$	$\frac{i_d}{\sqrt{h'}}$, μА см$^{-1/2}$
34	0,083	0,0062	0,027	0,085	0,071	0,094	0,097	0,092	0,106	0,103	0,108	0,113	0,109
47	0,082	0,0052	0,024	0,084	0,064	0,088	0,094	0,089	0,106	0,103	0,106	0,115	0,110
59	0,083	0,0046	0,021	0,085	0,061	0,087	0,093	0,085	0,102	0,100	0,109	0,122	0,114
70,5	0,082	0,0042	0,021	0,085	0,058	0,088	0,096	0,085	0,103	0,102	0,109	0,122	0,111

капли в $см^2$; μ_1, μ_3 — толщины соответствующих реакционных сл в $см$; k_1, k_2 и k_3 — константы скоростей реакций [см.схему (1)]; c_X — к центрация роданида.

Решая совместно уравнения (4), (5), (6) и (7), заменив $nFq\cdot$ через a и k_2/k_1 через K_1 — константу нестойкости $[NiCNS]^+$, получим

$$i_k = \frac{\frac{k_S}{a}(i_d - k_S c_M) + \mu_1 k_1 c_X i_d}{\frac{k_S}{a} + \frac{k_c}{a}\cdot\frac{\mu_1 k_1}{\mu_3 k_3} + \frac{k_3}{a}\frac{1}{\mu_3 k_3 c_X}\left(\frac{k_c}{a} + \mu_1 k_1 K_1\right) + \mu_1 k_1 c_X}.$$

Из рассмотренных в литературе примеров кинетических токов наи лее близкие к нашему — замедленная рекомбинация кислот, детал изученная при помощи полярограф ского метода в работах Брдички с трудниками [9]. Однако уравнение учитывающее замедленность двух ледовательных стадий рекомбинаций одновременной диффузии одного из м межуточных веществ, получено на новании теории Брдички — Визн впервые.

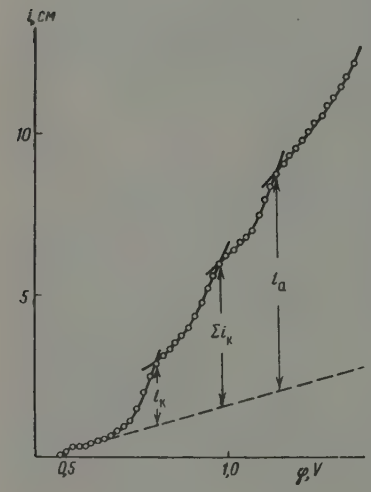


Рис. 1.

Выражение для кинетического т первой + второй волн Σi_k можно по чить из уравнения (8), если прин $k_3 \gg k_S$, $k_3 \gg k_c$ и $k_3 \gg k_1$, так как этом схема (1) превращается в сх (2). Искомое уравнение будет

$$\Sigma ik = \frac{\frac{k_S^2}{a}(i_d - k_S c_M) + \mu_1 k_1 c_X i_d}{\frac{k_S}{a} + \mu_1 k_1 c_X}.$$

Необходимо отметить, что это у нение можно легко преобразова уравнение, использованное в раб Брдички [9], если ввести в него исп ленные значения кинетического тока $\Sigma i_k'$ и диффузионного ток i_d':

$$\Sigma i_k' = \Sigma i_k - k_c c_{MX};$$

$$i_d' = i_d - k_c c_{MX}.$$

Используя (10), (11) и учитывая (5), получим

$$\mu_1 k_1 = \frac{k_S}{a}\frac{\Sigma i_k'}{c_X(i_d' - \Sigma i_k')},$$

т. е. уравнение, аналогичное рассмотренному в работе [9].

Для проверки уравнений (8) и (9) нужно знать величины k k_c/a, равные, согласно [9]:

$$\frac{k_S}{a} = 1{,}23\frac{k_S}{607 n m^{2/3} t^{2/3}},$$

$$\frac{k_c}{a} = 1{,}23\frac{k_c}{607 n m^{2/3} t^{2/3}}.$$

Таблица 4

ержание различных форм иона никеля в присутствии $KNO_3 + KCNS$ и величины фузионных токов $k_S c_M$ простых ионов никеля, h — высота резервуара со ртутью

CNS, оль/л	Ni^{2+}, %	$[NiCNS]^+$, %	$[Ni(CNS)_2]$, %	$k_S c_M$, μA			
				$h = 34$ см	$h = 47$ см	$h = 59$ см	$h = 70,5$ см
0	100	—	—	0,47	0,55	0,63	0,68
96	97,2	2,8	—	0,46	0,53	0,61	0,66
94	95,8	4,2	—	0,45	0,53	0,60	0,65
92	94,5	5,5	—	0,44	0,52	0,59	0,64
90	93,1	6,9	—	0,44	0,51	0,59	0,63
88	91,8	8,1	0,1	0,43	0,50	0,58	0,62
84	89,3	10,5	0,2	0,42	0,49	0,56	0,61
80	86,9	12,7	0,4	0,41	0,48	0,55	0,59
,7	3,4	16,0	0,6	0,39	0,46	0,53	0,57
,7	80,3	18,8	0,9	0,38	0,44	0,51	0,55
,6	76,3	22,4	1,3	0,36	0,42	0,48	0,52
,5	72,6	25,6	1,8	0,34	0,40	0,46	0,49
,4	66,0	31,1	2,9	0,31	0,36	0,42	0,45

Константа диффузионного тока простых ионов Ni^{2+} k_S находилась из фузионного тока никеля в $1M$ KNO_3 (табл. 1), а константа диффу-ного тока комплексных ионов $[NiCNS]^+$ k_c — графическим методом, ванным на следующем уравне-

$$k_c \mathring{c}_M - (k_c - k_S)\,\mathring{c}_M K_1 \frac{1}{K_1 + c_X}, \quad (15)$$

рое можно получить, используя нение (5), а также уравнения:

$$\mathring{c}_M = c_M + c_{MX}, \quad (16)$$

$$K_1 = \frac{c_M c_X}{c_{MX}}, \quad (17)$$

общая концентрация никеля.

з рис. 2 видно, что зависимость $1/(K_1 + c_X)$ имеет линейный как это и следует из уравнения Экстраполяция прямых к $_1 + c_X) = 0$ дает $k_c c_M$. Получено хорошее постоянство $k_c/\sqrt{h}$, что ывает на правильность найденных значений k_c. Значения k_S/a и при различных высотах резервуара со ртутью (h) представлены в 5. k_c примерно в два раза больше k_S, что объясняется значитель-ольшим коэффициентом диффузии у $[NiCNS]^+$, по сравнению с фициентом диффузии ионов Ni^{2+}.

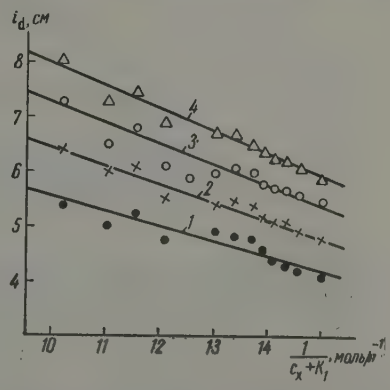


Рис. 2. Определение констант диффузионного тока $[Ni(CNS)]^+$: 1 — $h = 34$ см; 2 — $h = 47$ см; 3 — $h = 59$ см; 4 — $h = 70,5$

спользовав значения k_S/a, k_c/a, $k_S c_M$ (табл. 4), K_1 и i_d, мы рассчи-для различных высот резервуара с ртутью и различных концен-й роданида i_d и Σi_k [уравнения (8) и (9)]. При этом наилучшая мость опытных данных с рассчитанными получилась при = 0,23 см·сек$^{-1}$ (моль/л)$^{-1}$ и $\mu_3 k_3 = 1,3$ см·сек$^{-1}$ (моль/л)$^{-1}$ (рис. 3 и а рис. 3 и 4 кривые соответствуют опытным данным, а точки —

Таблица 5

Значения k_S/a и k_c/a при различных высотах резервуара с ртутью

h, *см*	34	47	59	70,5
$\frac{k_S}{a} \cdot 10^3$, *см/сек*	1,22	1,42	1,63	1,75
$\frac{k_c}{a} \cdot 10^3$, *см/сек*	2,42	2,89	3,27	3,56

вычисленным. Уравнения (8) и (9) и выбранные схемы электродн процесса хорошо подтверждаются опытным материалом. Найден

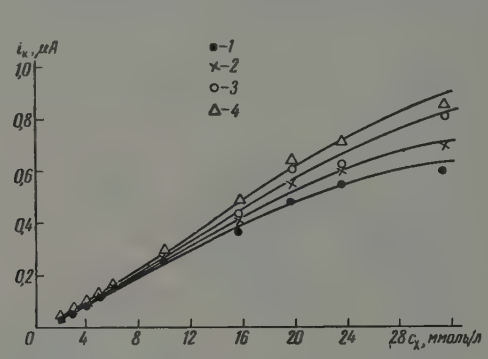


Рис. 3. Зависимость экспериментального и рассчитанного (точки) кинетического тока второй волны от концентрации роданида: *1* — $h = 34$ *см*; *2* — $h = 47$ *см*; *3* — $h = 59$ *см*, *4* — $h = 70{,}5$ *см*

константы скоростей реакций при помощи уравнения Визнера [8] (нималось равенство $D_{[NiCNS]^+} = D_{Ni(CNS)_2}$):

$$\mu = \sqrt{\frac{D}{2kK}}$$

получились равными $k_1 = 3{,}5 \cdot 10^2$ (*моль/л*)$^{-1}$*сек*$^{-1}$ и $= 3{,}8 \cdot 10^3$ (*моль/л*)$^{-1}$*сек*$^{-1}$.

Будевский (см. [10]) уточнил уравнение Визнера, получив

$$\mu = \sqrt{\frac{D}{kK}}.$$

Константы скоростей на основании (19) будут иметь значения:

$$k_1 = 1{,}8 \cdot 10^2 \ (моль/л)^{-1} сек^{-1} \quad и \quad k_3 = 1{,}9 \cdot 10^3 \ (моль/л)^{-1} сек^{-1}.$$

Интересно отметить, что константа скорости присоединения CNS^- к $[NiCNS]^+$ заметно больше, чем константа скорости прис нения иона CNS^- к иону Ni^{2+}.

Правильность найденных констант скоростей реакции можно т проверить на основании зависимости кинетических токов от общей центрации никеля ($\mathring{c}_M$) при постоянной концентрации роданида (таб

Теоретически эта зависимость может быть получена из уравнений (5), (16) и (17) после несложных преобразований:

$$i_k = \frac{\mu_1 k_1 c_X k_S \frac{K_1}{c_X + K_1} + \left(\frac{k_S}{a} + \mu_1 k_1 c_X\right) k_c \frac{c_X}{c_X + K_1}}{\frac{k_S}{a} + \frac{k_c}{a} \cdot \frac{\mu_1 k_1}{\mu_3 k_3} + \frac{k_S}{a} \frac{1}{\mu_3 k_3 c_X} \left(\frac{k_c}{a} + \mu_1 k_1 K_1\right) + \mu_1 k_1 c_X} \overset{\circ}{c}_M \tag{20}$$

Переходя к Σi_k ($k_3 \gg k_1$, $k_3 \gg k_S$, $k_S \gg k_c$):

$$\Sigma i_k = \frac{\mu_1 k_1 c_X k_S \frac{K_1}{c_X + K_1} + \left(\frac{k_S}{a} + \mu_1 k_1 c_X\right) k_c \frac{c_X}{c_X + K_1}}{\frac{k_S}{a} + \mu_1 k_1 c_X} \overset{\circ}{c}_M. \tag{21}$$

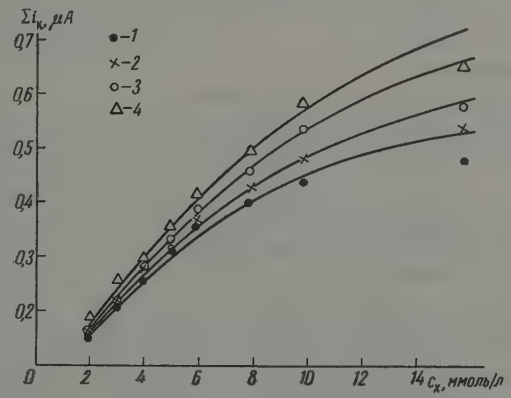


Рис. 4. Зависимость экспериментального и рассчитанного (точки) кинетического тока первой волны от концентрации роданида: *1* — h=34 *см*; *2* — h = 47 *см*; *3* — h = 59 *см*; *4* — h = 70,5 *см*

Из уравнений (20) и (21) видно, что при постоянной концентрации роданида кинетические токи i_k и Σi_k должны быть пропорциональны первой концентрации никеля. Это теоретическое положение хорошо согласуется с результатом эксперимента (табл. 2). Рассчитанные теоретические значения $i_k/\overset{\circ}{c}_M$ [уравнение (20)] и $\Sigma i_k/\overset{\circ}{c}_M$ [уравнение (21)] для $k_S = 0{,}23$ *см·сек*$^{-1}$ (*моль/л*)$^{-1}$ и $\mu_3 k_3 = 1{,}3$ *см·сек*$^{-1}$(*моль/л*)$^{-1}$ и $c_X = 7 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* и $h = 59$ *см* получились $\left(\frac{i_k}{\overset{\circ}{c}_M}\right)_{\text{теорет}} = 2{,}54$ μA/*ммоль/л* $\left(\frac{\Sigma i_k}{\overset{\circ}{c}_M}\right)_{\text{теорет}} = 3{,}88$ μA/*ммоль/л*, т. е. исключительно хорошо согласуются с опытными значениями (табл. 2). Это еще раз свидетельствует о правильности теоретических предпосылок, а также правильности принятых констант.

Как известно, наряду с приближенной теорией Брдички — Визнера существует более точное решение проблемы кинетических токов, развитое главным образом, в работах Коутецкого.

Мы воспользовались уравнением Коутецкого [11] для случая различных коэффициентов диффузии (Ni^{2+} и $[NiCNS]^+$ и проверили при помощи этого уравнения правильность схемы (2), а также определили константу скорости реакции Ni^{2+} и $+ CNS^-$.

Учитывая одновременную диффузию $[NiCNS]^+$, нам пришлось вместо

кинетического (Σi_k) и диффузионного i_d токов ввести в уравнение К
тецкого исправленные их значения из уравнений (10) и (11). П
несложных преобразований уравне
Коутецкого можно придать вид:

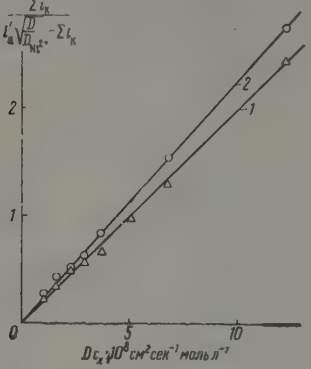


Рис. 5 Установление природы кинетического тока при помощи уравнения Коутецкого: *1* — $h = 70{,}5$ *см*; *2* — $h = 59$ *см*

$$\frac{\overline{\Sigma i'_k}}{i'_d\sqrt{\frac{D}{D_{Ni^{2+}}}-\Sigma i'_k}} = 0{,}87\sqrt{\frac{D_{[NiCNS]^+}k_1t_1}{D^3_{Ni^{2+}}K_1}}$$

где t_1 — период капания, D — средний ко
фициент диффузии, который рассчитыва
по уравнению [12]:

$$D = \frac{D_{[NiCNS]}\cdot c_X + K_1D_{Ni^{2+}}}{c_X + K_1}.$$

Из рис. 5 следует, что уравнение
хорошо согласуется с экспериментальн
результатами. Таким образом более точ
теория Коутецкого также подтвержд
правильность предложенного механи
возникновения второй кинетической волны.

Рассчитанная при помощи уравнения (22) константа скорости рек
бинации $[NiCNS]^+$ получилась $k_1 = 0{,}9\cdot10^2$ ($h = 47$ *см*, $t_1 = 3{,}6$ се
$k_1 = 1{,}0\cdot10^2$ ($h = 59$ *см*, $t_1 = 2{,}9$ сек.) и $k_1 = 0{,}9\cdot10^2$ ($h = 70{,}5$
$t_1 = 2{,}4$ сек.). Как видим, константа скорости, полученная при помо
более точной теории Коутецкого, примерно в 3,5 раза меньше конста
скорости, найденной на основании теории Брдички — Визнера. Попра
Будевского к уравнению Визнера значительно сближает результ
вычислений констант из уравнений Коутецкого и Брдички — Визнера

То, что величина константы скорости, рассчитанная по уравне
Коутецкого, получилась в 3,5 раза меньше, чем по уравнению Брдичк
Визнера, можно было ожидать на основании работы Коутецкого [13],
казавшего для случая одинаковых коэффициентов диффузии, что точ
значение константы скорости должно быть в 2,3 раза меньше, приближ
ного значения.

Коутецкий [14] получил также точное уравнение кинетического т
для случая двух последовательных реакций, подобных тем, которые
ответствуют нашей первой волне. Однако мы не смогли воспользоват
этим уравнением, так как наш случай осложнен одновременной диф
зией одного из промежуточных веществ реакции. По этой же причи
мы не смогли воспользоваться уравнением Коутецкого [15] для ус
новления природы частиц, восстанавливающихся на электроде.

Если для области потенциалов второй волны вряд ли остается сом
ние в восстановлении именно $[NiCNS]^+$, то в отношении природы час
цы, восстанавливающейся при потенциалах первой волны, можно ли
сказать, что это — комплекс крупнее $[NiCNS]^+$. На основании [16] с
дует ожидать, что, скорее всего, это — комплекс анионного типа, ко
рый получается у поверхности электрода в результате очень быстр
реакции между $Ni(CNS)_2$ и CNS^-.

Выводы

1. Исследована зависимость высот обнаруженных ранее [1] трех во
роданистых комплексов никеля от концентрации роданида при $c^\circ_{Ni^{2+}} =$ co
и концентрации никеля при $c_{CNS} = \text{const}$ и проведен анализ результат
на основании теории кинетических полярографических токов.

2. Показано, что первая волна связана с замедленным образованием CNS)$_2$ по схеме (1), а вторая, более высокая — с замедленным обра-анием [NiCNS]$^+$ по схеме (2) и третья диффузионная — с электровос-новлением Ni^{2+} и [NiCNS]$^+$.

3. Рассчитаны константы скоростей реакций k_1 и k_3 как при помощи ближенной теории Брдички — Визнера (k_1 и k_3), так и при помощи ее точной теории Коутецкого k_1. В расчетах учитывалось одновремен-участие в диффузии, наряду с ионом Ni^{2+}, также иона [NiCNS]$^+$ и, ме того, значительное различие в коэффициентах диффузии этих ионов.

4. Показано, что константа скорости реакции [NiCNS]$^+$ + CNS^- зна-ельно больше константы скорости реакции Ni^{2+} + CNS^-.

5. При потенциалах второй волны, более положительных, чем потен-л восстановления простых ионов никеля, восстанавливается ион CNS]$^+$, и при потенциалах первой волны, еще более положительных, станавливается более крупный комплексный ион. На основании [16] дует, что, это, по-видимому, — комплекс анионного типа.

Кишиневский государственный университет

Поступила 28.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

Я. И. Турьян, Ж. физ. химии, 31, 2423, 1957.
N. Tanaka a. Tamamushi, Сб. Международного полярографического съезда, 1, 486, 1951.
S. Fronaeus, Acta chem. scand., 7, 21, 1953.
J. Koryta, Сб. Международного полярографического съезда, I, 794, 1951.
А. Г. Стромберг, Ж. физ. химии, 27, 1287, 1953.
J. Koryta, Z. Elektrochem., 61, 423, 1957.
R. Brdička, K. Wiesner, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 12, 138, 1947.
K. Wiesner, Chem. listy, 41, 6, 1947.
R. Brdicka, Сб. Международного полярографического съезда III, 308, 1952.
П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИИЛ, 1957.
J. Koutecky, Сб. Чехосл. хим. работ, 19, 857, 1954.
В. Гануши Р. Брдичка, Химия, 1, 28, 1951.
J. Koutecky, Сб. Чехосл. хим. работ, 18, 597, 1953.
J. Koutecky, Сб. Чехосл. хим. работ, 19, 1093, 1954.
J. Koutecky, Сб. Чехосл. хим. работ, 21, 1056, 1956.
А. Н. Фрумкин и Г. М. Флорианович, Докл. АН СССР, 80, 907, 1951.

POLAROGRAPHIC INVESTIGATION OF THE KINETICS OF FORMATION OF THIOCYANATE COMPLEXES OF NICKEL IN AQUEOUS SOLUTION

Ya. I. Turyan and *G. F. Serova (Kishinev)*

Summary

The dependence of the heights of three earlier revealed [1] waves of the thiocyanate plexes of nickel upon the thiocyanate concentration at $C^0_{Ni^{2+}}$= const and upon the l concentration at C_{CNS^-}=const has been investigated and the results have been ana- in terms of the theory of kinetic polarographic currents.

t has been shown that the first wave is associated with the retarded formation of NS)$_2$ according to scheme (1), and the second, higher one, with the retarded formation iCNS]$^+$ according to scheme (2), whereas the third, diffusion wave, is due to electrore-ion of Ni^{2+} and [NiCNS]$^+$.

The rate constants k_1 and k_3 of the reactions have been calculated by means of the ap-mate method of Brdičke — Wisner and the constant k_1 by the more precise method utečky. In the calculations account was made of the concomitant participation in the sion process of [NiCNS]$^+$ ions along with the ions Ni^{2+} and also the large difference ffusion constants of the ions.

The rate constant of the reaction [NiCNS]$^+$+CHS^+ has been shown to greatly exceed for the reaction Ni^{2+} + CNS^-.

The [NiCNS]$^+$ ion is reduced at potentials higher than the reduction potentials simple nickel ions and the large complex ion is reduced at still more positive tials of the first wave. On the basis of [16] it follows that this is evidently a complex anionic type.

ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ КИСЛОРОДА В ЖИДКИХ СПЛАВАХ МЕДЬ — КИСЛОРОД

В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич и А. А. Носонович

В литературе [1—3] имеются указания относительно влияния ки рода, растворенного в жидком металле на поверхностное натяжение следнего. Специальное исследование этого явления было проведено, нако, лишь для железа [3], причем максимальное содержание кислор не превышало 0,04 вес. %. Между тем изучение подобных явлений им большое практическое значение, поскольку дает возможность регулиров степень смачивания твердых поверхностей жидкими металлами, что оч важно при пайке, изготовлении керамикометаллических материало прочее.

Выяснение природы этого явления представляет также и теорет ский интерес.

Нами было предпринято исследование поверхностного натяжения да жидких сплавов меди с кислородом. Кислород хорошо растворяет жидкой меди [4].

Экспериментальная часть

Методика при изготовлении образцов. Поверхностное натяже металлической фазы измерялось методом лежащей капли в атмосфере щенного аргона при 1150° на подложке из окиси алюминия. Исследо ние проводилось на специаль вакуумной установке, конструк которой описана в работе [5].

Таблица 1

Составы исследованных сплавов по анализу

№ сплава	Содержание кислорода	
	вес. %	ат. %
1	0,04	0,15
2	0,08	0,3
3	0,28	1,1
4	0,33	1,3
5	0,63	2,6
6	0,88	3,4
6 после опыта	0,90	

Подложки представляли со диски диаметром 25 *мм* и высотой 5 из спеченной окиси алюминия. поверхность такого диска помеща металлический образец в виде линдра диаметром 10 *мм* и высо 5 *мм* и в таком виде композиция дилась в печь, нагретую до нуж температуры. Металл плавился, разуя каплю, которая затем фото фировалась на фотопластинки с у личением 5—6 раз. Увеличени каждом опыте было точно извест Измерение параметров капли мет ла, по которым рассчитывалось поверхностное натяжение, произв лось на универсальном измерительном микроскопе УИМ-21 по н тивам.

Для расчета поверхностного натяжения по каплям с краевым угл меньшим 90°, применялись таблицы Башфорта и Адамса [6], а по к лям с краевым углом, большим 90°, таблица А. Кошевника и д гих [7].

Аргон, подаваемый в камеру, очищался, проходя над стружками м ния, нагретыми до 500°, и титана, нагретыми до 1000°, а затем прохо через ловушку с жидким азотом. Перед введением аргона вакуумная мера, в которой проводилось исследование, откачивалась до давле

мм рт. ст., и затем уже прогревалась печь. Рабочее давление арго-
камере составляло 70 *мм* рт. ст.
Образцы сплавов для исследования изготовлялись сплавлением чис-
меди (99,99% Cu) с окисью меди, квалификации «ч. д. а». После из-
вления сплавы подвергались химическому анализу. Состав исследо-
ых сплавов по анализу приведен в табл. 1.
Опыты проводились в условиях стационарной (непроточной) защитной
сферы, т. е. в условиях, при которых сплавы не должны были терять
ород во время опыта. Количество кислорода, уходящего из сплава
создания равновесного парциального давления кислорода над спла-
данного состава, незначительно. Об этом же свидетельствует и тот
, что поверхностное натяжение, измеренное при разных выдержках
и, во время опыта не менялось. Действительно, контрольный химиче-
анализ наиболее богатого кислородом образца сплава показал, что
в не изменил своего состава во время опыта.

Обсуждение результатов

Результаты измерения поверхностного натяжения сплавов меди с кис-
дом в зависимости от состава представлены в табл. 2.
Поверхностное натяжение чистой, не содержащей кислорода меди,
ченной переплавкой ее в высоком вакууме, определялось повторно.
первом случае поверхностная энергия ме-
пределялась в атмосфере аргона, причем
я лежала на подложке из окиси магния.
и опыт был повторен в условиях, при
рых отсутствие кислорода в жидкой меди
итировалось полностью. Для этого кап-
меди, которая была получена в первом
е, помещалась на графитовую подложку,
мерение проводилось в вакууме 1—3 ·
мм рт. ст.
обоих опытах поверхностное натяже-
меди оказалось одинаковым и равным
эрг/см².

Таблица 2

Поверхностное натяжение сплавов меди с кислородом при 1150° в аргоне

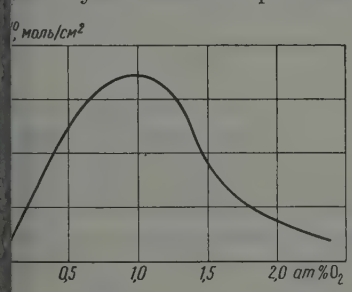
O_2, вес. %	σ, *эрг/см²*	O_2, вес. %	σ, *эрг/см²*
0,00	1370	0,33	670
0,04	1270	0,63	625
0,08	1255	0,88	530
0,28	825		

Как видно из табл. 2, поверхностная энергия сплавов медь — кисло-
резко уменьшается с ростом содержания кислорода. Избыточная по-
верхностная концентрация кислорода в сплавах находилась при помощи уравнения Гиббса для идеальных систем:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial c}.$$

По данным работы [8], система медь — кислорд в пределах 0—3 ат. % кислорода ведет себя, как идеальная.

Рассчитанные значения адсорбции кислорода на поверхности жидкой меди представлены на рис. 1. Как видно из кривой, величина адсорбции проходит через максимум при содержании кислорода в растворе
ат. %. Максимальная адсорбция кислорода составляет (34±3)·
^{0} *моль/см²* или (21±2)·10¹⁴ *атомов/см²*.
Вычисленная из этих значений площадь, приходящаяся на один ион
рода в предположении мономолекулярности адсорбционного слоя на
рхности меди, равна (4,8±0,5)·10⁻¹⁶ *см²*. Площадь, приходящаяся



1. Адсорбция кислорода на по-
ости жидких растворов системы
медь — кислород

на один ион кислорода, вычисленная из значения ионного ра кислорода по Полингу ($r_0 = 1{,}4$ Å), равна $6{,}78 \cdot 10^{-16}$ *см*². Значите различие этих величин говорит в пользу предположения, что на по ности меди, по-видимому, не существует слоя плотноупакованных кислорода.

Ион кислорода в структуре CuO занимает на поверхности пло равную $11{,}2 \cdot 10^{-16}$ *см*². Значение (4,8±0,5) Å² удовлетворительно с суется со значением 5,6 Å², которое чается, если принять, что на поверх имеется двумолекулярный слой окиси согласно схеме, изображенной на рис. 2

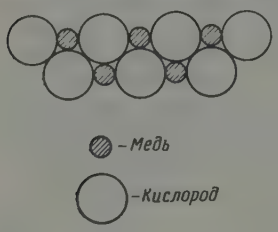


Рис. 2. Вероятное расположение ионов кислорода и меди на поверхности жидкого раствора медь — кислород

Выводы

1. Исследовалось поверхностное на ние жидких сплавов меди с кислоро Найдено, что кислород резко снижает верхностное натяжение от 1370 *эрг/см*² чистой меди до 530 *эрг/см*² при содерж ~0,9 вес. % кислорода, т. е. явл сильно поверхностно-активным в жи меди.

2. Вычислялась адсорбция кислорода на поверхности жидкой ф На основании данных о величине площади, занимаемой одним и кислорода, предложена модель строения поверхностного слоя. Полу ные результаты дают основание для заключения, что на поверх жидкого раствора кислорода в меди при максимальной адсорбции с ствует слой окиси меди, а не слой плотноупакованных ионов кисло

Академия наук УССР
Институт металлокерамики и специальных сплавов
Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступил
30.VI.195

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Esche, O. Peter, Arch. Eisenhüttenwessen, **27** (6), 353, 1956.
2. Б. В. Старк, С И. Филиппов, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 413, 1949.
3. F. Halden, W. D. Kingery, J. Phys. Chem., **59**, 557, 1955.
4. Metals Handbook, Amer. Soc. Metals, 1948, стр. 1199.
5. В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич, Укр. хим. ж., **23**, 583, 1957.
6. B. Baschfort a. I. Adams, An attempt to test the theories of cap action, Cambridge, 1883.
7. А. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, Ж. физ. х **27**, 1887, 1950.
8. А. Н. Вольский, Я. Я. Слободской, Цветные металлы, 1, 102,

---

THE SURFACE ACTIVITY OF OXYGEN IN LIQUID COPPER-OXYGEN ALL

V. N. Eremenko, Yu. V. Naidich, A. A. Nosonovich (Kiev)

Summary

The surface tension of liquid copper - oxygen alloys has been investigated. O has been found to sharply lower the surface tension, from 1370 erg/cm² for pure cop 530 erg/cm² for a 0.9 % oxygen content. Oxygen is therefore highly surface acti copper.

The adsorption of oxygen at the liquid surface has been calculated. A model f structure of the surface layer has been proposed, based on data for the size of the s area occupied by a single oxygen ion. The results give grounds for the inference t maximum adsorption a copper oxide layer rather than a densely packed layer of o ions exists on the surface of the liquid solution of oxygen in copper.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXIV 1960 № 5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

IX. РАСТВОРЫ УКСУСНОКИСЛОГО И БЕНЗОЙНОКИСЛОГО КАЛИЯ В ЭТАНОЛЕ

Е. Ф. Иванова и Н. А. Измайлов

астоящая работа является продолжением систематического исследо- ı зависимости термодинамических свойств электролитов от природы орителя и концентрации раствора [1—3]. В качестве объекта данного дования были выбраны растворы солей органических кислот (CH_3— ОК и C_6H_5—COOK) в этаноле. Изучение влияния природы иона (в м случае аниона) на энергетическое состояние электролита в растворе тавляет самостоятельный интерес. Кроме того, такая работа свя- с вопросом определения свободной энергии ионов слабых кислот, с і стороны, и недиссоциированных молекул слабых кислот, с другой ны, при бесконечном разведении.

непосредственное определение энергетического состояния ионов сла-ислоты невозможно, так как растворы этих кислот представляют со- очень сложные системы. В растворах присутствуют одновременно ссоциированные молекулы кислоты, продукты присоединения кис- к молекулам растворителя, сольватированные ионы лиония и соль- рованные анионы, а если величина диэлектрической проницаемости , то и ионные двойники. Даже в весьма разбавленных растворах не сходит полной диссоциации таких кислот, что сильно усложняет ис- вание.

анее [4] было показано, что изменение силы слабой кислоты при пе- ие растворителя количественно определяется алгебраической суммой точной энергии переноса ионов и молекул этой кислоты. Изучение етического состояния солей этой кислоты позволяет независимым и определить избыточную энергию переноса ионов кислоты.

Экспериментальная часть

ермодинамические свойства уксуснокислого калия изучены только це [5]. В настоящей работе поведение указанных солей изучалось в ле в широких пределах концентраций (от весьма разбавленных до і насыщенных) методом измерения э. д. с. цепи переноса $K(Hg)_x$ $|KA|_{0,1\%}$ —Ag при 25 ± 0,25 °C.

етодика очистки этанола, приготовления амальгамного калиевого рода, приготовления растворов и измерения э. д. с. описана ра- 1].

ксуспокислый и бензойнокислый калий получались при нейтрали- и растворов соответствующей кислоты в метаноле водным раствором . После нейтрализации раствор выпаривался и выпавшая соль отде- сь от маточного раствора. Соль, очищенная двукратной перекристал- цией из метанола, сушилась при 60°.

ля составления вышеуказанных цепей без переноса необходимо бы- риготовить и проверить воспроизводимость и устойчивость электро- торого рода, обратимых к ионам CH_3—COO^- и C_6H_5—COO^-. В ли- туре описаны электроды Hg—$Hg_2(OOC—CH_3)_2$ [6] и Ag—$Ag_2(OOC)_2$

[7]. Показаны устойчивость и воспроизводимость $Hg—Hg_2(OOC—$ электрода в воде, 99%-ном метаноле и 96%-ном нормальном проп и $Ag—Ag_2(OOC)_2$ электрода в Оба описанных электрода готовил типу каломельного.

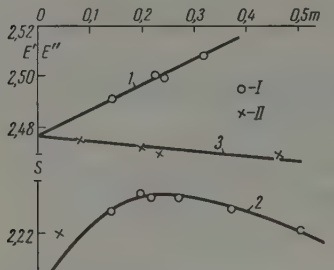


Рис. 1. Зависимость $I — E' — \sqrt{m}$ и $II — E'' — m$ для цепей, содержащих: *1*, *3* — уксуснокислый калий в воде и *2*, *4* — этаноле

Границы применимости элек второго рода в разбавленных раст определяются растворимостью тр растворимой соли. В растворах, в рых концентрация исследуемой сравнима с растворимостью трудн творимой соли или меньше нее, в кает практически постоянная кон рация потенциалопределяющих и вследствие чего э. д. с. цепи будет же постоянна. В то же время дл лучения надежного значения нор ного потенциала цепи E_0 необхо производить измерения э. д. с. в бавленных растворах; следовате выгодно использовать для элек второго рода наименее раствор соль кислоты.

Наименее растворимыми солям сусной и бензойной кислот оказ соли серебра. Поэтому мы пригото электроды второго рода из серебр солей $Ag—AgOOC—CH_3$ и $Ag—AgOOC—C_6H_5$, отказавшись от ис зования $Hg—Hg_2(OOC—CH_3)_2$ электрода. Оба электрода пре ляют собой серебряные проволочки, опущенные в раствор кал

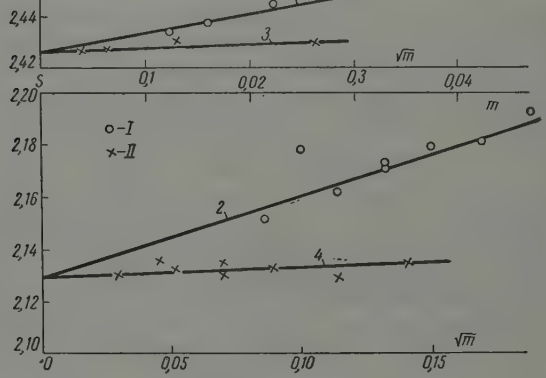


Рис. 2. Зависимость $I — E' — \sqrt{m}$ и $II — E'' — m$ для цепей, содержащих, *1*, *3* — бензойнокислый калий в воде и *2*, *4* — этаноле

соли исследуемой концентрации, насыщенный по отношению сер ной соли. Такие растворы готовились предварительно, чтобы уста лось равновесие между твердым осадком серебряной соли и раствор лиевой соли. После установления такого равновесия (в течение 1—2 раствор с суспензией серебряной соли переводился в U-обра

д для измерения э. д. с. таким образом, чтобы осадок серебряной со-
находился в той половине сосуда, в которую вставлялся серебряный
трод. Серебряная проволочка этого электрода была частично погру-
а в осадок серебряной соли.

Проверка воспроизводимости и устойчивости Ag—AgA электродов
изводилась в водных и спиртовых растворах соответствующей калиевой
против хлорсеребряного электрода, опущенного в 0,1 *N* раствор
, с агар-агаровым мостиком на 0,1 *N* растворе KNO_3. Оба электрода:
—AgOOC—CH_3 и Ag—AgOOC—C_6H_5, показали устойчивый и воспроиз-
имый потенциал.

Концентрация калия в амальгаме составляла 0,1%.

В литературе нет данных по растворимости бензоата калия в этаноле.
оценили растворимость этой соли при помощи потенциометрического

Таблица 1

Растворимость солей в молях на 1000 г растворителя (25° С)

Соль	Растворитель	
	вода	этанол
AgOOC — CH_3	$6{,}08\cdot10^{-2}$ [3]	$4{,}52\cdot10^{-4}$ [3]
AgOOC — C_6H_5	$1{,}15\cdot10^{-2}$ [3]	$9{,}29\cdot10^{-4}$ [3]
KOOC — CH_3	22,11 [8]	1,4 [8]
KOOC — C_6H_5	2,587 [8]	0,036

Таблица 2

Цепь типа K (Hg)$_x$| KA | AgA — Ag при 25° С

c	*d*	*m*	$\sqrt{m}$	*E*	*E'*	*E''*
			$KOOCCH_3$ в воде			
,3950	$d = d_0$	0,4116	0,642	2,5479	2,5082	2,4698
,2300		0,2359	0,486	2,5733	2,4991	2,4700
,1975		0,2028	0,450	2,5812	2,4992	2,4722
,0790		0,0798	0,282	2,6216	2,4917	2,4748
			$KOOCCH_3$ в этаноле			
,9537	0,8538	1,021	1,010	2,2216	2,2225	1,9523
,5177	0,8420	0,5540	0,744	2,3041	2,2386	2,0088
,2389	0,8395	0,2989	0,546	2,3100	2,2480	2,0793
,1536	0,8241	0,1899	0,435	2,2339	2,2485	2,1143
,1229	0,8105	0,1539	0,392	2,3455	2,2493	2,1282
,06146	0,7940	0,07789	0,279	2,3680	2,2369	2,1507
,03730	0,7898	0,03905	0,198	{ 2,4479	2,4479	2,2204
				{ 2,3233	2,1568	2,0958
			$KOOCC_6H_5$ в воде			
,1030	$d = d_0$	0,1047	0,324	2,5645	2,4485	2,4291
,05150		0,05193	0,2279	2,5967	2,4347	2,4310
,02575		0,02588	0,1608	2,6250	2,4372	2,4276
,01545		0,01545	0,1240	2,6479	2,4338	2,4263
			$KOOCC_6H_5$ в этаноле			
,02760	$d = d_0$	0,03535	0,188	2,3552	2,1932	2,1352
,02278		0,02848	0,169	2,3624	2,1817	2,1298
,01764		0,02254	0,150	2,3738	2,1790	2,1327
,01349		0,01723	0,132	{ 2,3799	2.1730	2,1306
				{ 2,3832	2,1708	2,1341
,009922		0,01266	0,113	2,3868	2,1622	2,1275
,008943		0,01141	0,107	2,4008	2,1788	2,1358
,005650		0,00718	0,085	2,4056	2,1520	2,1297

титрования с хингидронным электродом насыщенного раствора бенз нокислого калия в этаноле водным 0,05 N раствором HCl. Растворимо $KOOC—C_6H_5$ в этаноле оказалась равной ~0,036 m.

Данные по растворимости серебряных и калиевых солей приведен табл. 1.

Результаты измерения э. д. с. цепей $K(Hg)x|KA|AgA—Ag$ в вод этаноле приведены в табл. 2 (A — анион $CH_3—COO'$ или C_6H_6CO Для каждого растворителя определялось значение нормального пот циала цепи E_0 графической экстраполяцией $E' - \sqrt{m}$ и $E''—m$ ($E'' = E$ $+ 0{,}1183 \lg m$ и $E' = E = -0{,}1183 \lg \sqrt{m}$) на нулевую концентра (рис. 1 и 2). Оба метода дали совпадающие результаты. Для цепи, сод жащей $KOOC—CH_3$ в воде, значение E_0 было также рассчитано по форм $E_0 = E + 0{,}1183 \lg m \gamma^*$ при использовании известных значений конц трационных коэффициентов активности γ^* [5]. Расчет дал результа совпадающие с графической экстраполяцией.

Нормальные потенциалы цепей E_0 равны: $KOOC—CH_3$ 2,4765 в вод 2,1780 в этаноле; $KOOC—C_6H_5$ 2,4265 в воде и 2,1295 в этаноле, со ветственно.

Обсуждение результатов

По данным нормальных потенциалов цепей E_0 рассчитан первич эффект среды $\lg \gamma_0$ для солей в этаноле: для $KOOC—CH_3$ 2,52; для KOO C_6H_5 2,51. Величины $\lg \gamma_0$ для органических солей оказались близки к величинам $\lg \gamma_0$ для щелочногалоидных солей и кислот в этаноле [1—

Полученные величины $\lg \gamma_0$ калиевых солей органических кис позволяют рассчитать величины $\lg \gamma_0$ ионов этих органических кисло этаноле по правилу аддитивности [4,9]: $\lg \gamma_0$ ионов $HA = \lg \gamma_0 KA$ $+ \lg \gamma_0 HBr - \lg \gamma_0 KBr$ (1).

Результаты такого расчета мы сравнили с величинами γ_0 ионов сла кислоты, полученными ранее Н. А. Измайловым и В. С. Черным [3] п использовании данных по растворимости серебряных солей, т. е. по ур нению: $\lg \gamma_0$ ионов $HA = \lg_0 HCl + \lg \gamma_0 AgA - \lg \gamma_0 AgCl$.

Результаты обоих расчетов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения $\lg \gamma_0$ ионов слабых кислот в этаноле

Кислота	По уравнению (1)	По уравнению (2)
$HOOC—CH_3$	1,63	2,62
$HOOC—C_6H_5$	1,62	1,57

Оба расчета дают не совпадающие величины $\lg \gamma_0$ ионов уксусной к лоты. Следует отдать предпочтение значениям $\lg \gamma_0$ ионов уксусной к лоты, полученным при использовании данных э. д. с. цепей, так как личины $\lg \gamma_0$ электролитов по данным растворимости не всегда достат но надежны в связи с отсутствием данных по концентрационным коэф циентам активности.

Полученные величины $\lg \gamma_0$ ионов слабых кислот можно пользов для расчета величин $\lg \gamma_0$ молекул тех же кислот. Из теории и диссо ации электролитов [9] следует, что $\Delta pK = 2 \lg \gamma_0$ ионов $- \lg \gamma_0$ мо кул. Отсюда $\lg \gamma_0$ молекул $HOOC—CH_3 = 2 \cdot 1{,}75 - 4{,}94 = -1$ и $\lg \gamma_0$ — молекул $HOOC—C_6H_5 = 2 \cdot 1{,}75 - 5{,}20 = -1{,}72$.

Из данных э. д. с. указанных выше цепей были рассчитаны велич концентрационных коэффициентов активности $CH_3—COOK$ и $C_6H_5—CO$ в этаноле (табл. 4). На рис. 3 представлена зависимость $\lg \gamma^* - \sqrt{m}$ у

Таблица 4

Значения lg γ* при 25° в этаноле

m	$\sqrt{m}$	$-\lg\gamma^*$	γ^*	m	$\sqrt{m}$	$-\lg\gamma^*$	γ^*
$KOOCCH_3$ в этаноле				$KOOCC_6H_5$ в этаноле			
024	1,010	0,3677	0,429	0,03535	0,188	0,5089	0,310
5540	0,744	0,4818	0,380	0,02848	0,169	0,4590	0,348
2989	0,546	0,5943	0,255	0,02254	0,150	0,4091	0,380
1899	0,435	0,5960	0,254	0,01723	0,131	0,3522	0,437
1539	0,392	0,5917	0,256	0,01266	0,113	0,3043	0,496
0779	0,279	0,4978	0,318	0,01141	0,107	0,2316	0,511
0391	0,198	0,3931	0,404	0,00718	0,085	0,2367	0,580

ых солей. Кривая зависимости $\lg\gamma^* - \sqrt{m}$ для хорошо растворимой CH_3—COOK в этаноле имеет минимум, подобно кривой аналогич-

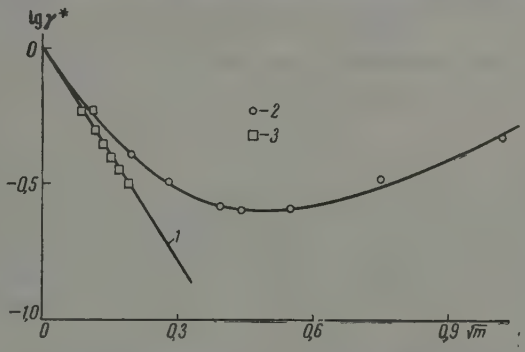


Рис. 3. Зависимость $\lg\gamma^* - \sqrt{m}$ в растворах калиевых солей органических кислот в этаноле: *1* — предельный закон Дебая; *2* — CH_3COOK; *3* — C_6H_5COOK

зависимости в воде. Для раствора C_6H_5—COOK в этаноле lg γ* ли-о зависит от $\sqrt{m}$, совпадая с предельным законом. В растворах этой вследствие малой растворимости не проявляется эффект сольвата-приводящий к появлению минимума.

Выводы

Измерены э. д. с. цепей без переноса $K(H_g)_x|KA|AgA—Ag$ в воде поле при 25°, содержащих уксуснокислый и бензойнокислый калий.

Определены нормальные потенциалы указанных цепей в воде и ле.

Рассчитан первичный эффект среды lg γ_0 для CH_3—COOK и C_6H_5 — K в этаноле.

Рассчитаны значения lg γ_0 ионов уксусной и бензойной кислот в ле.

Рассчитаны значения lg γ_0 молекул уксусной и бензойной кислот в ле.

Получены значения концентрационных коэффициентов активности ля CH_3COOK (до 1,024 моляльности) и для C_6H_5COOK (до 0,03535 льности) в этаноле.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила
30.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Е. Ф. Иванова, Ж. физ. химии, **29**, 1422, 1614,
2. Н. А. Измайлов, В. В. Александров, Ж. физ. химии, **31**, 2618, **32**, 404, 1958.
3. Н. А. Измайлов, В. С. Черный, Ж. физ. химии, **34**, 319, 1960.
4. Н. А. Измайлов, В. Н. Измайлова, Ж. физ. химии, **29**, 1050,
5. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, М, 1952.
6. K. Schwabe, Naturwissenschaften, **44**, 350, 1957.
7. D. Th. Ferrell, J. Blackburn, W. C. Vosburn, J. Amer. Soc., **70**, 3812, 1948.
8. A. Seidel, Solubility of Inorganic and Metal Organic Compounds, D. Van rand Company. Inc. New York, 1940.
9. Н. А. Измайлов, Тр. хим. ф-та и н.-и. ин-та химии ХГУ, **14**, 5, 1956; 1 1953; Ж. физ. химии, **23**, 639, 647, 1949.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ELECTROLYTES IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS

IX. ETHANOL SOLUTIONS OF POTASSIUM ACETATE AND BENZOATE

E. F. Ivanova and *N. A. Izmailov (Kharkov)*

Summary

The emf of the cells without transfer $K(Hg)_x$ |KA/AgA| – Ag in water and et containing potassium acetate and benzoate have been measured at 25 °C.

The normal potentials of the cells in the solvents have been determined. The pr effect of the medium lg γ_0 has been calculated for CH_3COOK and C_6H_5COOK in et The values of lg γ_0 have also been calculated for the acetate and benzoate ions and f acids in ethanol.

Values of the concentration activity coefficients γ * have been obtained for CH_3C (up to 1.024 molar) and for C_6H_5COOK (up to 0.03535 molar) in ethanol.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 5

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

II. СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ГЕРМАНИЯ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Е. Н. Палеолог, Н. Д. Томашов и А. З. Федотова

В технологии изготовления ряда полупроводниковых приборов боль-роль принадлежит процессам травления германия и кремния, а по-у изучение механизма растворения этих материалов в растворах эле-литов, помимо научного интереса, имеет и непосредственное практи-ое значение. В ряде электролитов германий обладает высокой хими-ой устойчивостью и практически не растворяется как в кислотах, и в щелочах. В присутствии окислителей растворение германия про-дит, однако, достаточно интенсивно и эти растворы в основном и ис-зуются для травления его поверхности.

о настоящего времени большинством авторов принимается [1,2], что зорение германия в водных растворах окислителей представляет со-кимический процесс, заключающийся в окислении германия до GeO_2 следующем химическом растворении образовавшегося окисла. В со-ствии с этим растворы для травления германия обычно состоят из ого окислителя (H_2O_2, HNO_3) и компонентов, легко растворяющих (NaOH или HF). Лишь недавно было высказано предположение, процесс растворения германия может иметь электрохимическую при-[3].

истематического изучения механизма растворения германия до сего ени не проводилось. Так как разработка новых эффективных мето-равления поверхности германия без знания механизма этого процес-возможна, данный вопрос и явился основной задачей настоящей ра-

Экспериментальная часть

ами исследовался процесс саморастворения монокристаллов германия с элек-ой и дырочной проводимостью в растворах: H_2SO_4 (pH = 1,0); H_2SO_4(pH = + 0,12 *M* H_2O_2, и в растворе 8,8 *M* H_2O_2. Использовался германий со сле-ми характеристиками:

n-тип: уд. сопротивление 13,0 Ω *см*, объемное время жизни 360 μ сек.
p-тип: » » 21,0 » » » » 350 »

разцы вырезались из среднего сечения монокристалла и имели размеры 7×5× *м*. Во всех случаях сторона образца с большей поверхностью соответствовала сти монокристалла, перпендикулярной к направлению роста слитка при кри-зации.

ределение скорости саморастворения проводилось в перемешиваемом растворе в атмосфере воздуха. Следует указать, что условия этих опытов, а также и еристика образцов германия оставались такими же, как и в проведенных нами электрохимических измерениях [4].

ичина саморастворения определялась по количеству германия, перешедшего ор. Для этого через определенные промежутки времени отбиралась проба рас-в которой колориметрически определялось содержание германия. Указанная ка позволяла получать данные по кинетике саморастворения с одного и того же , при относительно небольшом содержании германия в растворе. Выбранный етод колориметрического анализа при образовании молибденовой сини обеспе-увствительность определения германия ~ 1—5 γ/*см*³ (где 1 γ = 10^{-6} *г*)*.

* Все анализы по определению германия выполнены Л. С. Куприяновой.

Результаты. В таблице приводятся данные изменения скор саморастворения германия n- и p-типа во времени в указанных растворах. Общее время опыта составляло 6 час.

Таблиц

Саморастворение германия n- и p-типа в атмосфере воздуха при 25°

Раствор	n-Ge					p-Ge			
	Время, часы			Средняя скорость саморастворения		Время, часы			Средняя скорость с растворо
	1	3	6	мг/см² час	mA/см²	1	3	6	мг/см² час
H_2SO_4 (pH = 1,0)	—	—	0,02	0,0032	0,0047	—	—	0,02	0,0032
H_2SO_4 (pH = 1,0) + + 0,12 M H_2O_2	1,66	3,84	7,91	1,42	2,09	1,45	3,78	9,37	1,42
8,8 M H_2O_2	4,49	9,62	20,36	3,69	5,45	4,59	10,71	20,40	3,85

Полученные результаты показывают, что во всех исследова растворах практически не наблюдается различия в величине самора рения для германия n- и p-типов, т. е. тип проводимости герман оказывает в данном случае влияния. Во всех растворах скорость ра рения германия остается приблизительно постоянной во времени. П солютной величине наимен скорость растворения полу ся в растворе серной кис В присутствии H_2O_2 ско саморастворения германия чительно возрастает и ещ лее увеличивается в чистом творе перекиси водорода.

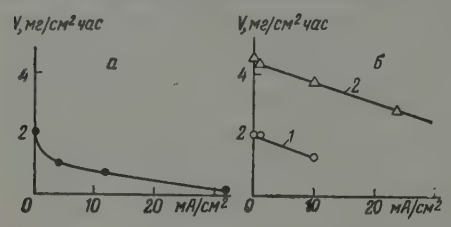


Рис. 1. Изменение саморастворения германия при поляризации: *а* — катодная поляризация Ge n-типа в растворе — H_2SO_4 (pH = 1,0) + +0,12 M H_2O_2; *б* — анодная поляризация Ge p-типа: *1* — раствор H_2SO_4 (pH = 1,0) + + 0,12 M H_2O_2; *2* — раствор 8,8 M H_2O_2

Некоторое различие в дении материалов n- и p- обнаруживается по хара растворения поверхности. германия n-типа, особен присутствии перекиси водо растворение преимущест сосредотачивается в отде точках и имеющихся на поверхности царапинках. Растворение гер p-типа происходит значительно равномернее.

Для выяснения механизма саморастворения германия интересно также выяснить, как меняется величина саморастворения в зависи от потенциала германиевого электрода. На рис. 1 приводятся дан менения саморастворения германия n- и p-типа в процессе анод катодной поляризации. Из этих результатов следует, что как в п так и втором случае скорость саморастворения германия понижае тем в большей степени, чем выше плотность поляризующего тока чем больше сдвигается потенциал германия от стационарного зна

Обсуждение результатов

Результаты измерения показали, что во всех растворах скорос морастворения германия не зависит от типа проводимости и для обр n- и p-германия оказывается одинаковой. В растворе 8,8 M H_2O_2 ск

орастворения n-германия к тому же в 4—5 раз превышает величину ного тока насыщения [4]. Этот факт является очень интересным, поьку, исходя из электрохимического механизма растворения, можно о бы ожидать, что если для p- Ge скорость растворения увеличивается

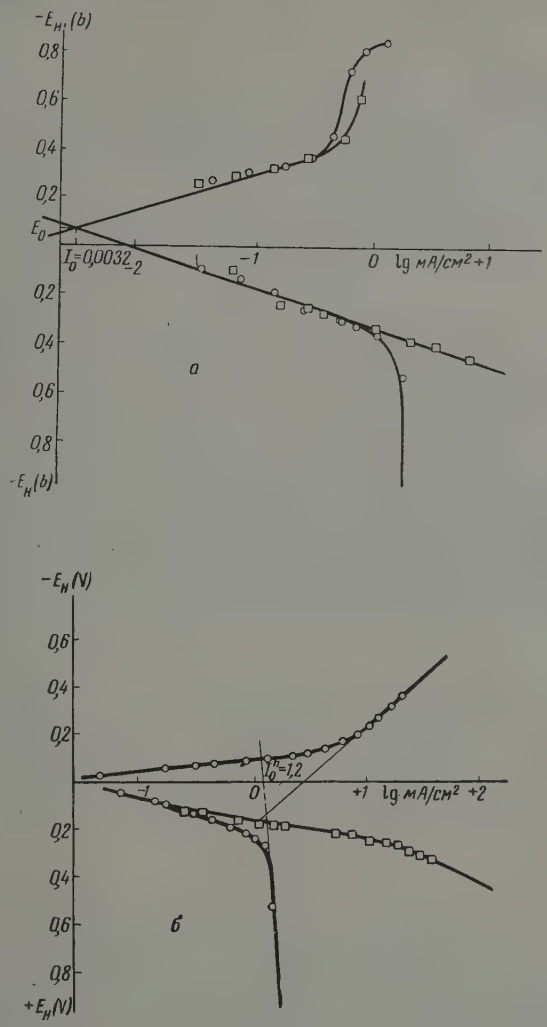


Рис. 2. Кривые катодной и анодной поляризации германия в полулогарифмических координатах: *а* — раствор H_2SO_4 (pH = 1,0); ○ — германий n - типа; □ — германий p-типа; *б* — раствор 8,8 *М* H_2O_2: ○ — германий n-типа; □ — германий p-типа По оси ординат отложены значения потенциалов в вольтах

растанием концентрации H_2O_2 в растворе серной кислоты, то для мания величина тока насыщения должна являться максимально возным пределом для его скорости саморастворения. Исходя из сказан- можно было ожидать меньшей скорости саморастворения для Ge ктронной проводимостью по сравнению с Ge p-типа.

Для анализа полученных экспериментальных данных на рис. 2 водятся поляризационные диаграммы для германия, построенные в и логарифмических координатах*. Экстраполяция поляризационных вых до точки их пересечения для раствора серной кислоты (рис. 2, *а*) водит к довольно близкому соответствию значений стационарного поте ала и скорости саморастворения, полученных экспериментально и гр чески.

Последнее наблюдается для германия *n*- и *p*-типов и позволяет счит что саморастворение германия в указанных условиях, независим типа проводимости, имеет электрохимическую природу. В растворе 8 H_2O_2 (рис. 2,*б*) скорость саморастворения германия *n*-типа в 4—5 раз вышает возможное максимальное значение этой величины, получе графически и соответствующее анодному току насыщения. Наблюдаюв же на опыте закономерное уменьшение скорости саморастворения катодной или анодной поляризации указывает на электрохимиче механизм растворения Ge также и в растворах,содержащих перекис дорода.

С точки зрения электрохимического механизма, несоответствие м величиной саморастворения *n*-германия в растворе 8,8 *M* H_2O_2, полу ной непосредственно из опыта при определении концентрации герм в растворе и графически из электрохимических измерений, может связано с повышенной концентрацией дырок в поверхностном слое ге ния *n*-типа вследствие локализации на его поверхности акцепторных у ней. Скорость саморастворения *n*-германия не будет в этом случае о ничиваться величиной анодного тока насыщения (I_a) и может ее зн тельно превышать. Увеличение поверхностной концентрации дыро легчает процесс саморастворения *n*-германия в отсутствие внешней ляризации и в то же время не оказывает влияния на плотность тока сыщения при анодной поляризации, так как значение этого тока в пер очередь зависит от объемной, а не от поверхностной концентрации д в германии.

На основании изложенного мы считаем, что в исследованных ра рах процесс саморастворения германия имеет электрохимиче природу. Большая скорость саморастворения германия в присутс перекиси водорода объясняется с этой точки зрения не окислением мания и последующим быстрым растворением образующихся оки слоев, а облегчением катодного процесса вследствие восстановления рекиси водорода.

Выводы

1. Скорость саморастворения германия в изучаемых нами усло практически не зависит от типа проводимости и, как для германия с электронной, так и дырочной проводимостью, увеличивается в присутс перекиси водорода. Для всех растворов во времени скорость самора рения меняется очень мало. Катодная или анодная поляризация ге ниевого электрода приводит к уменьшению скорости его самора рения.

2. На основе анализа экспериментальных результатов сделан выв электрохимическом механизме саморастворения германия в изуча условиях. Повышение интенсивности саморастворения *n*-германия в сутствии H_2O_2 примерно в такой же степени, как и для германия *p*-т объясняется с этой точки зрения повышенной концентрацией дыр поверхностном слое *n*-германия и облегчением протекания катод процесса вследствие восстановления перекиси водорода.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
4. VIII. 1958

* При построении этих диаграмм использованы данные нашей предыд статьи [4].

ЛИТЕРАТУРА

Rösner, Z. Metallkunde, **46**, 225, 1955.
R. Camp, J. Electrochem. Soc., **102**, 586, 1955.
. Gerischer u. F. Beck, Z. phys. Chem. (Neue Folge), **13**, 389, 1957.
. Д. Томашов, Е. Н. Палеолог, А. З. Федотова, Ж. физ. хи-
мии, **34**, 833, 1960.

ELECTROCHEMICAL AND CORROSION BEHAVIOR OF SEMICONDUCTORS IN ELECTROLYTE SOLUTIONS

. THE RATE OF SOLUTION OF GERMANIUM IN SULFURIC ACID IN THE PRESENCE OF HYDROGEN PEROXIDE

E. N. Paleolog, N. D. Tomashov and *A. Z. Fedotova (Moscow)*

Summary

The dissolution of germanium with electronic and hole conductivity in the solu-
: H_2SO_4 (pH = 1.0), H_2SO_4 (pH = 1.0) + 0.12 *M* H_2O_2 and 8.8*M* H_2O_2 has
investigated. Runs were made at 25° C with stirring of the solutions. The extent of
lution was determined by colorimetric measurement of the quantity of germanium
e solution.

The rate of dissolution of Ge under the conditions investigated was shown to be in-
ndent of the type of conductivity and for both germanium of electronic and hole con-
vity to increase in the presence of hydrogen peroxide. The cathodic or anodic pola-
on of the germanium electrode leads to a fall in the rate of its solution.

Based on an analysis of the experimental results it has been suggested that the
lution process may proceed by an electrochemical mechanism.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА БОРНОГО АНГИДРИДА

Ан. Н. Несмеянов и Л. П. Фирсова

Вопросу изучения процесса испарения борного ангидрида посвя целый ряд работ, целью которых являлось как качественное изуче процесса испарения, выяснение состава пара [1—4], так и количест ные измерения давления пара и теплот сублимации [5—7].

К числу первых работ по изучению летучести B_2O_3 относится иссл вание Мотта [8], который наблюдал последовательность испарения ществ в электрической дуге и положение полос конденсации исследуе веществ. Этим методом он получил значение нормальной точки кипе B_2O_3: 1500° С.

Ряд авторов [3, 7] измеряли динамическим методом давление п борного ангидрида. Эффузионным методом давление пара борного ан рида измерено в работах [5, 6].

Масс-спектрометрическое изучение состава паровой фазы над систе B—B_2O_3 и над чистым борным ангидридом в работе [2] сочеталось с к чественным определением давления пара эффузионным методом. В рез тате масс-спектроскопических измерений было выяснено, что в проц испарения основную роль играют молекулы B_2O_3, и очень небольшой цент приходится на долю молекул B, BO, B_2O_2. Анализируя спектро пические данные [1, 3] и результаты масс-спектроскопических исслед ний [2—4], Маргрейв и Соулен пришли к выводу, что основным ко нентом пара, находящегося в равновесии с борным ангидридом, ляется B_2O_3.

В настоящей работе давление пара борного ангидрида было измер эффузионным методом Кнудсена.

Экспериментальная часть

Препарат борного ангидрида получен прокаливанием в платиновом тигле, в кууме, при 900° перекристаллизованной борной кислоты. Для предотвращения глощения борным ангидридом влаги из воздуха препарат хранился в эксикаторе фосфорным ангидридом. Все операции по загрузке эффузионной камеры и анализу водились в сухой камере над ангидроном или P_2O_5.

Спектральным анализом в полученном препарате B_2O_3 были обнаружены то следы кремния. Для определения содержания кремния в борном ангидриде 100 г были обработаны безводным метиловым спиртом, насыщенным на холоду хлори водородом, сухой остаток после отгонки борнометилового эфира не превышал 0,1 т. е. примесь кремния в борном ангидриде была не более 0,0001%; так как крем не образует с бором летучих соединений и не мешает аналитическому определе бора в конденсате, эта ничтожная примесь кремния не могла сказаться на результ измерения давления пара B_2O_3. Содержание бора в полученном препарате по дан проведенного объемного анализа 31,070% (вместо 31,074%).

Измерения давления пара над борным ангидридом проводились в приборе, сапном ранее [9]. Температура измерялась Pt — PtRh термопарой. Нагрев кам индукционный. В опытах использовались эффузионные камеры из молибдена, тан и платины, причем для всех этих материалов результаты по давлению пара совпад Площадь эффузионных отверстий $1{,}75 \cdot 10^{-3}$ и $1{,}82 \cdot 10^{-3}$ *см*². Изменение объема меры от 0,3 до 1 *см*³ не сказалось на результатах измерений. Опыты проводили вакууме при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст., но контрольные опыты казали, что скорость эффузии не изменяется и при давлении остаточного газа $1 \cdot 10^{-}$ рт. ст.

Испарившееся и сконденсировавшееся на охлаждаемом водой кварцевом приемн вещество смывалось с него горячим бидистиллятом. Количество бора в конден- определялось микрообъемным титрованием с маннитом. Точность этого анали- 1,5%. Данные объемного анализа сверялись с результатами колориметрического еления бора с хинализарином.

Для проверки отсутствия диссоциации B_2O_3 в парах конденсат собирался на взве- ых кварцевых или платиновых мишенях. Количество конденсата определялось ым методом. Микрообъемным и колориметрическим методами в конденсате опре- лось содержание бора. Сравнение данных этих анализов с результатами грави- ческого определения показало, что содержание бора в конденсате соответствует ометрической формуле B_2O_3. Однако такой анализ не исключал ошибочного вы- относительно диссоциации борного ангидрида из-за возможности рекомбинации кул на мишенях. Поэтому были проведены опыты по непосредственному опреде- о кислорода в паре, находящемся в равновесии с B_2O_3. При проведении этих в через кварцевую трубку, в которой индукционно нагревался платиновый ста- борным ангидридом, пропускался очень слабый ток азота (100 *мл/час*), тщатель щенного от кислорода.

Очистка азота производилась нагретой медной стружкой, суспензией $Mn(OH)_2$ ноаммиачным раствором. Из прибора азот проходил через систему трубок с медно- ачным раствором, суспензией гидроокиси марганца и медной стружкой. По ению бесцветного медноаммиачного раствора колориметрическим методом опре- лось количество кислорода, поступившее в ток азота при прохождении его прибор. Эти опыты показали, что диссоциация борного ангидрида на BO и O евышает 3%. Поэтому при расчетах давления пара борного ангидрида не учиты- ь диссоциация.

Таблица 1

Давление насыщенного пара борного ангидрида

Вес конденсата, $г \cdot 10^4$	Площадь эффузионного отверстия, $см^2 \cdot 10^3$	Коэффициент Клаузинга	Время, секунды	Скорость эффузии, $г/см^2 \cdot сек$	p, *мм* рт. ст.	lg p (*мм* рт. ст.)
8,91	1,75	0,95	1860	$2,88 \cdot 10^{-4}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$	$\bar{2},3617$
6,42	1,75	0,95	1920	$2,01 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-2}$	$\bar{2},2041$
4,01	1,75	0,95	1920	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$9,89 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3},9952$
3,82	1,75	0,95	1860	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$9,73 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3},9881$
2,45	1,82	0,93	1800	$8,04 \cdot 10^{-5}$	$6,27 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3},7973$
6,39	1,75	0,95	7200	$5,34 \cdot 10^{-5}$	$7,14 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3},6180$
1,73	1,82	0,93	1860	$5,50 \cdot 10^{-5}$	$4,25 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3},6284$
1,95	1,75	0,95	3660	$3,20 \cdot 10^{-5}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3},3909$
1,76	1,75	0,95	5400	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3},1761$
1,82	1,75	0,95	7230	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3},0569$
1,20	1,75	0,95	7260	$9,95 \cdot 10^{-6}$	$7,47 \cdot 10^{-4}$	$\bar{4},8733$
1,69	1,82	0,93	1 8000	$5,55 \cdot 10^{-6}$	$4,11 \cdot 10^{-4}$	$\bar{4},6128$

Таблица 2

Теплоты испарения борного ангидрида при 0°K

$T°$, K	$-\lg p$ (*атм*)	$\Delta\Phi^*$	$\Delta H_0°$, *ккал/моль*	$\Delta H_0° - \Delta H_0°$, *ккал/моль*
1515	4,5191	38,780	90,074	0,066
1495	4,6767	38,894	90,133	0,125
1468	4,8856	39,077	90,134	0,126
1462	4,8928	39,082	89,869	0,139
1442	5,0835	39,195	90,059	0,051
1425	5,2628	39,292	90,302	0,294
1417	5,2524	39,335	89,785	0,223
1402	5,4899	39,422	90,484	0,476
1371	5,7077	39,615	90,095	0,087
1353	5,8239	39,728	89,803	0,195
1335	6,0075	40,061	90,175	0,167
		Среднее	90,008	± 0,47

Величины давлений пара борного ангидрида приведены в табл
Методом наименьших квадратов из этих данных получено следую
уравнение: $\lg p_{(мм\ рт.\ ст.)} = -16805/T + 9{,}44$.

Теплоты испарения, рассчитанные из данных по давлению пара и
модинамических функций, предоставленных нам ИГИ АН СССР, пр
дены в табл. 2.

Из наклона прямой, характеризующей зависимость давления
от температуры, рассчитано $\Delta H_0^0 = 89{,}32$ *ккал/моль*.

Полученные величины теплот испарения борного ангидрида не им
хода с температурой. Разброс этих величин сравнительно не велик.

Сравнение полученных нами данных по давлению пара B_2O_3 и те
там его испарения с литературными показывает, что наши данные нахо
ся в хорошем согласии со всеми результатами эффузионных измер
[2, 5, 6], но значительно отличаются от данных, полученных динамичес

Таблица 3

Теплоты испарения борного ангидрида по данным различных авторов

ΔH_0° из спектроскопических данных, *ккал/моль*	ΔH_T°, *ккал/моль*	ΔH_0°, рассчитанная из теплоемкостей, *ккал/моль*	Разность, *ккал/моль*	Литература
89,385	77,60 (1500)	89,92	0,585	[6]
88,7	—	—	—	[5]
77,28	65,600 (1500)	77,92	0,64	[7]
86,611	—	—	—	[3]
90,008	77,61 (1400)	89,32	0,688	Наши данные

методом [3, 7]. Выбор метода потока для измерения давления пара
вряд ли является удачным из-за существенных ошибок при определе
давления пара за счет образования летучих соединений борного ан
рида с парами воды при недостаточной осушке тока инертного газа.
тературе известен целый ряд работ [10—12], точно доказавших ре
увеличение летучести борного ангидрида в присутствии паров воды

Выводы

1. Эффузионным методом измерено давление пара борного ангид
в интервале температур 1299—1515° K и даны уравнения, характери
щие изменения $\lg p$ от $1/T$.

2. Показано, что при температурах 1299—1515° K диссоциация
ничтожно мала.

3. Из экспериментальных и литературных данных рассчитана теп
испарения борного ангидрида.

Поступил
4.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Soulen, J. Margrave, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2911, 1956.
2. W. Chupka, R. Porter, M. Ingram, J. Chem. Phys., **25**, 498,
3. S. Stapitanonda, J. Margrave, Phys. Rev., **59**, 1955.
4. Bradt, Nat. Bur. Standards, Report 3016z, 1954.
5. A. Searcy, C. Myers, J. Phys. Chem., **61**, 957, 1957.
6. R. Speiser, S. Naiditch, H. Jonston, J. Amer. Chem. Soc
2578, 1958.
7. N. Taylor, S. Kole, J. Amer. Ceram. Soc., **18**, 55, 82, 1935.
8. R. Mott, Trans. Amer. Electrochem. Soc., **34**, 255, 1918.
9. Ю. А. Приселков, Ан. Н. Несмеянов, Докл. АН СССР, **95**,
1954.
10. Q. Stackelberg, Z. Elektrochem., **43**, 14, 1937.
11. Tazaki, J. Sci. Hirosima Univ., Ser. A, **10**, 63, 1910.
12. Bezzi, Gazz. chim. ital., **65**, 766, 1935.

MEASUREMENT OF THE SATURATED VAPOR PRESSURE OF BORIC ANHYDRIDE

An. N. Nesmeyanov, L. P. Firsova (Moscow)

Summary

ne vapor pressure of boric anhydride has been measured at temperatures ranging from –1515° K by the effusion method and an equation has been presented, expressing its ndence upon $1/T$. In the above temperature range dissociation has been shown to be gibly small. The heat of vaporization of boric anhydride has been calculated from the rimental results and from data taken from the literature.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960

О СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ СУЛЬФИДОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА КИСЛОТНУЮ КОРРОЗ И ХРУПКОСТЬ ЖЕЛЕЗА

З. А. Иофа и Г. Н. Томашова

Действие ингибиторов на скорость коррозии железа в кислых рас рах зависит не только от химической природы и строения молекул и битора, но в значительной степени от электрохимического состояния верхности металла: величины и знака заряда поверхности, одновре ной адсорбции неорганических ионов и т. д.

Ранее было показано, что некоторые классы органических соединений (азотс жащие органические основания, алкалоиды и некоторые альдегиды) свое замед щее действие на коррозию железа в кислых растворах прибретают лишь в присутс галоидных ионов [1—3].

На практике часто встречаются системы, содержащие сульфиды или серов род. Последний появляется при наличии серы в металле или в присутствии (в низшей степени окисления) в агрессивной среде. Известно, что сероводород явл сильным стимулятором коррозии железа [4—7], и присутствие его вызывает х кость вследствие наводораживания металла. Однако в присутствии некоторых орг ческих соединений не только исчезает стимулирующее действие сероводорода, более того, небольшие концентрации последнего выявляют или в некоторых слу значительно усиливают защитное действие ряда органических соединений — ин торов [2].

Механизм совместного действия сероводорода и органических со нений различных классов в настоящий момент еще не получил исче вающего объяснения, несмотря на важность этого вопроса для практи теории коррозионного процесса.

Экспериментальная часть

Скорость коррозии определялась при 18 ± 1° С по объему выде щегося водорода и по убыли веса образца (железо «армко» и в отдел проверочных опытах пластинки «х. ч.» железа «Хильгер») в раст перегнанной серной кислоты с добавками соответствующих органиче веществ.

Рис. 1 иллюстрирует зависимость скорости коррозии ρ (*г/см*^{2} железа в 1 N H_2SO_4 с добавлением сульфокислот жирного ряда от лога ма концентрации Na_2S в растворе: сульфокислоты усиливают корроз ное действие сероводорода, хотя сами они в отсутствие последнего н ляются ни стимуляторами, ни ингибиторами коррозии (если они хор очищены). Ароматические сульфокислоты также усиливают корроз ное действие сероводорода.

Иная картина наблюдается в присутствии органических основа В отличие от органических анионов катионы органических веществ собны полностью предотвращать стимулирующее коррозию действи роводорода, и, кроме того, последний выявляет или существенно ус вает ингибирующее действие органических оснований. Это следуе рис. 2: органические катионы — сульфат тетрабутиламмония, трибен амин, наркотин — замедляют коррозию железа; аналогичное дейс оказывают и другие азотсодержащие органические основания и алка ды. Интересно заметить, что трибензиламин в присутствии даже ни

малых концентраций Na_2S ($\sim 10^{-6}$ *моль/л*) уменьшает скорость растворения железа в восемь раз; в отсутствие же сероводорода трибензиламин практически не уменьшает коррозии железа.

Увеличение концентрации органического основания при постоянной концентрации сероводорода вызывает усиление ингибирующего эффекта, как это показа-

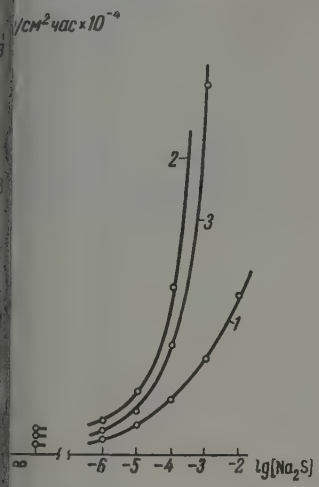


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии железа от логарифма концентрации Na_2S: *1* — 1 *N* H_2SO_4; *2* — + 0,01 *моль/л* $C_6H_{13}OSO_3Na$; *3* — + насыщенный $C_{18}H_{37}OSO_3Na$

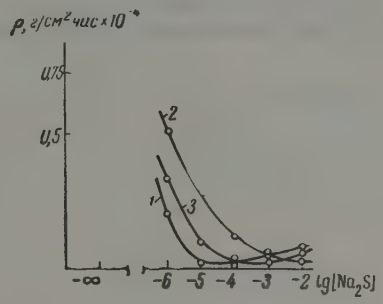


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии железа от логарифма концентрации Na_2S в 1 *N* H_2SO_4: *1* — + 0,001 *моль/л* $(C_6H_5CH_2)_3N$; *2* — + 0,001 *N* $N(C_4H_9)_4^+$; *3* — + 0,0005 *моль/л* наркотина

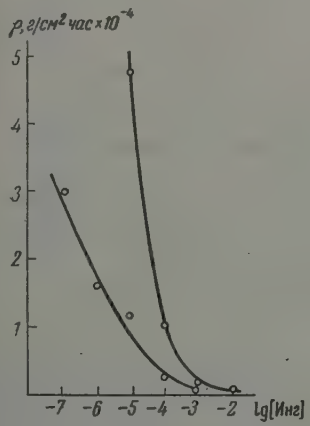


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии железа в *1 N* H_2SO_4 + +0,001 *N* Na_2S от логарифма концентрации прибавленного органического основания: *1* — $\overset{+}{N}(C_6H_5CH_2)_3$; *2* — $+N(C_4H_9)_4$

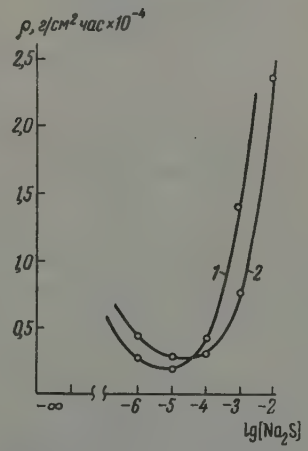


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии железа в 8 *N* H_2SO_4 от логарифма концентрации Na_2S: *1* — + $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* $(C_6H_5CH_2)_3N$; *2* — + 0,001 *N* $N(C_4H_9)_4^+$

На рис. 3. Достаточно уже 10^{-7} *моль/л* трибензиламина добавить к раствору 1 *N* H_2SO_4, содержащему 10^{-3} *N* Na_2S, чтобы полностью предотвратить коррозионное действие сероводорода.

Скорость коррозии в изучаемых системах в одних случаях возрастала с временем, в других она уменьшалась. Для приведенных кривых

и табл. 1 использованы средние значения скорости коррозии, уста-
ливающиеся через определенный промежуток времени после начала
розии.

В концентрационных растворах кислоты ($8N$ H_2SO_4) при увелич
концентрации сероводорода промотирующее действие его на ингиб
ослабевает, и коррозия начинает возрастать (рис. 4): на кривых обра
ся минимум, лежащий примерно при 10^{-4} N Na_2S (см. также рис.

Органические соединения, находящиеся в растворе в виде нейтр
ных молекул, например, органические кислоты и спирты жирного р
в чистом растворе серной кислоты при стационарном потенциале с
растворения железа слабо адсорбируются [2,8], поэтому они не обла

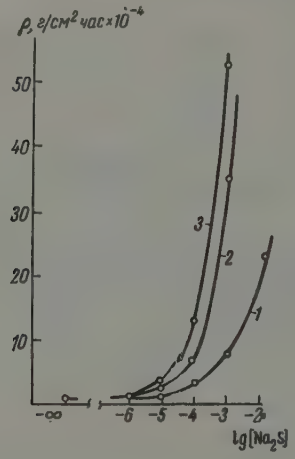


Рис. 5

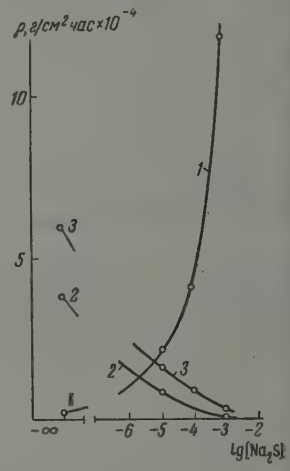


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость скорости коррозии железа в 1 N H_2SO_4 от логарифма концентрации Na_2S (кривая — *1*); *2* — + насыщенная капроновая кислота; *3* — + насыщенный гексиловый спирт

Рис. 6. Зависимость скорости коррозии железа от логарифма концентрации Na_2S в растворе: *1* — 1N H_2SO_4 + CH_3CH_2CHO; *2* — 8 N H_2SO_4 + 0,1 *моль/л* CH_3CH_2CHO; *3* — 1 N H_2SO_4 + 0,1 *моль/л* $CH_3(CH_3)_2CHO$ (ординату следует уменьшить в 10 раз для кривой *3*)

ингибирующим действием, но их присутствие в растворе кислоты в р
случаев усиливает коррозионное действие сероводорода, что видно
рис. 5.

Альдегиды жирного ряда оказывают различное действие в зависим
от концентрации серной кислоты. Свежеперегнанный пропионовый ал
гид в 1 N H_2SO_4, подобно спиртам и кислотам, усиливает коррозион
действие сероводорода, а в 8 N H_2SO_4, как и в случае аминов, пропионо
альдегид в присутствии сероводорода замедляет коррозионный про
(рис. 6). Масляный альдегид в чистом растворе серной кислоты явля
слабым ингибитором, однако в присутствии сероводорода приобре
сильно выраженное ингибирующее действие. Свежеперегнанный эна
вый альдегид ($CH_3(CH_2)_5CHO$) полностью останавливает коррозию ж
за как в чистой H_2SO_4, так и в кислоте, содержащей сероводород. Та
1 N и в 8 N H_2SO_4 + 10^{-3} N Na_2S + насыщенный энантол за 30 су
железная пластинка не потеряла в весе, и водорода за это время не вы
лилось. Извлеченная из этого раствора пластинка в течение 1 месяца не
творялась и в чистой неингибированной кислоте. В случае же аминов
гибирование не сохраняется после перенесения пластинки в чис
кислоту.

Было исследовано влияние на коррозию железа серусодержащих органических соединений: α-тиофенкарбоновой кислоты, дибензилсульфоксида, тиомочевины и некоторых ее производных (дифенилтиомочевины, аллилфенилтиомочевины). Все эти соединения в присутствии железа, растворяющегося в кислоте, разлагаются с образованием сероводорода, обнаруживаемого по запаху или при помощи соответствующих реактивов. Действие каждого из них проявляется по-разному [9—13] в зависимости от прочности и строения молекул серусодержащего соединения, от его растворимости и концентрации кислоты, в которой происходит коррозия железа. Сильное замедляющее действие на кислотную коррозию железа оказывают добавки аллилфенилтиомочевины, дифенилтиомочевины и дибензилсульфоксида [14]. В присутствии дифенилтиомочевины наблюдается длительный индукционный период (около 40 час.), в течение которого железо совершенно не корродирует. Тиомочевина в сравнительно больших концентрациях (0,1 *моль/л*) является стимулятором коррозии и способна предотвратить ускоряющее действие сероводорода, добавляемого к раствору; однако в малых концентрациях (0,01 *моль/л*) тиомочевина устраняет стимулирующее действие сероводорода при концентрации последнего, равной 10^{-3} *N* (см. табл. 1).

Таблица 1

H_2SO_4	Ингибитор	$[H_2S]$ норм	ρ, *г/см²час*
1 *N*	0	0	$1{,}5\cdot10^{-4}$
	α-Тиофенкарбоновая кистота	0	$1{,}6\cdot10^{-4}$
	» »	0,001	$2{,}3\cdot10^{-3}$
	Тиомочевина 0,1 *моль/л*	0	$2{,}1\cdot10^{-4}$
	» 0,1 *моль/л*	0,001	$4{,}5\cdot10^{-4}$
	» 0,01 *моль/л*	0	$2{,}6\cdot10^{-5}$
	» 0,01 *моль/л*	0,001	$5{,}5\cdot10^{-5}$
	Дифенилтиомочевина, насыщенная	0	$1{,}4\cdot10^{-5}$
	» »	0,001	$1{,}9\cdot10^{-5}$
	Аллилфенилтиомочевина $4\cdot10^{-4}$ *моль/л*	0	Не раств.
	» $4\cdot10^{-4}$ *моль/л*	0,001	» »
8 *N*	Аллилфенилтиомочевина	0	$1{,}1\cdot10^{-4}$
	»	10^{-5}	$0{,}6\cdot10^{-4}$
	»	10^{-3}	$10\cdot10^{-4}$

Тиофенкарбоновая кислота не влияет на скорость коррозии железа в растворе 1 *N* H_2SO_4, однако увеличивает стимулирующее действие сероводорода. Добавление 10^{-3} *N* сульфида к раствору дифенил- или аллилфенилтиомочевины в 1 *N* H_2SO_4 не уменьшает ингибирующего эффекта этих органических добавок, но в 8 *N* H_2SO_4 существенно снижает этот эффект.

Исследование водородной хрупкости. Скорость наводораживания и появление хрупкости железа в растворе кислоты с соответствующими добавками исследовались по методу Д. В. Алексеева и А. Полукарова [15] определением времени до разрыва стальной проволоки (диаметром 0,2 *мм*), находящейся под грузом весом в 1 *кг* при катодной поляризации (i = 0,01 А/*см*²). Опыты проводились в 1*N* H_2SO_4; проволока содержала 0,05% углерода, остальных примесей — меньше 0,1%. Средние результаты проведенных опытов приведены в табл. 2. Из табл. 2 следует вывод, что органические азотсодержащие основания, являющиеся ингибиторами в присутствии сероводорода, наряду с замедлением коррозии, способны предотвращать появление хрупкости железа и стали при травлении их в кислоте, содержащей сероводород. Аналогичным действием обладают энантол, некоторые производные тиомочевины. Добавки, не способные уменьшить коррозионное действие сероводорода, как-то сульфокислоты, спирты и органические кислоты, препятствуют и наводораживанию железа. Подобные же результаты

Таблица 2

Органическое соединение	$[H_2S]$ норм.	Время до разрыва
Без добавки	0	> 6 час.
» »	0,001	2—3 мин.
Трибензиламин 0,001 *моль/л*	0	> 5 час.
» 0,001 *моль/л*	0,001	5 час.
$C_6H_{13}OSO_3Na$	0	6 час.
$C_6H_{13}OSO_3Na$	0,001	1,5—2 мин.
Гексиловый спирт	0	3 час.
» »	0,001	2 мин.
» »	0,001	12 мин.

были получены при исследовании хрупкости по числу изгибов до ра ма железных пластинок, подвергавшихся поляризации ($i = 0{,}01$ А/см соответствующих растворах в течение 15 мин.

Обсуждение результатов

Стимулирующее коррозию действие сероводорода изучалось мно исследователями: В.А. Карницкий и Н. А. Голубев [6] объясняют это ствие образованием островков FeS, которые создают местные гальв ческие элементы; Хор и Эванс [10,7] — адсорбцией сульфидов на анод участках; Макрайдес и керман [9] — каталитиче реакцией, состоящей из обр вания FeS и разложения кислотой на H_2S и Fe^{2+}; В Кузнецов и З. А. Иофа [16 адсорбцией HS^--ионов и у новлением отрицательного потенциала, наличие кото ускоряет катодную и анод реакции.

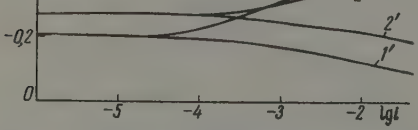


Рис. 7. Кривые поляризации железного электрода: *1* — 1 *N* H_2SO_4; *2* — + 0,001 *N* Na_2S

А. М. Филько [17] объяс совместное действие серов рода и аминов увеличением сорбции амина в присутствии ионов HS^- и упрочнением связи пос них с атомами железа. Эти представления в настоящее время не признать достаточными для объяснения наблюдаемых явлений.

Стимулирующее действие сероводорода на скорость растворения леза надо, по-видимому, объяснить каталитическим ускорением реак ионизации железа адсорбированными HS^--ионами, подобно ускоре этого процесса по Б. Н. Кабанову и Д. Лейкис [18] адсорбированн OH^--ионами при увеличении pH раствора. При адсорбции сульфид-ио из кислых растворов образуется прочно связанный с железом нефазо хемосорбированный слой [19]. Такая связь атомов железа с серой мо уменьшить прочность связи атомов железа между собой, что также мо способствовать их переходу в раствор.

Как видно из поляризационных кривых рис. 7, сероводород уско анодный процесс ионизации железа значительно сильнее, чем катод процесс. Так, при $\varphi = -0{,}2$ V анодный процесс ускоряется в 32 раз катодный при $\varphi = -0{,}3$ V — в 2 раза (рис. 7).

Ускорение катодного процесса, как ранее предполагалось [16], жет быть связано с установлением отрицательного φ_1-потенциала.

На основании измерений адсорбции HS^--ионов можно сделать пре ложение, что хемосорбированная сера, подобно адсорбированным гал

ионам [2], образует на поверхности железа диполи из атомов железа ры, отрицательные концы которых ориентированы в сторону раство- Это должно привести к смещению нулевой точки железа в сторону бо- положительных потенциалов. Следовательно, в присутствии серово- да при стационарном потенциале поверхность железа приобретает е положительный или отри- льный заряд. Смещение ста- арного потенциала в присут- и сероводорода в сторону цательных потенциалов уси- ет этот эффект.

образование поверхностных лей из Fe и S, ориентиро- ых отрицательным концом в ону раствора, как и приобре- ый менее положительный за- поверхности, должны способ- вать адсорбции органических онов. Действительно, опыты зали существенное замедле- коррозии при добавлении се- дорода к кислому раствору нического основания. Адсорбция органических катионов обусловли- появление положительного ϕ_1-потенциала, действие которого про- ется в торможении катодного и анодного процессов. При заполне- поверхности адсорбированными молекулами органического соеди- я помимо эффекта, связанного с появлением положительного ϕ_1-потен- циала, замедление электрохимических реакций может быть связано также с изменением строения двойного электрического слоя.

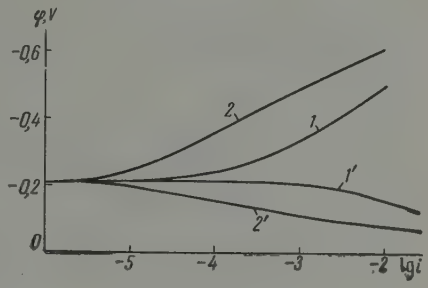
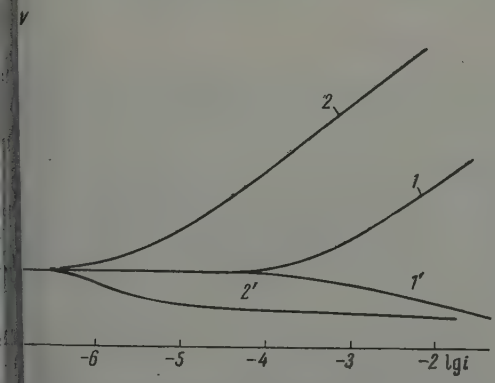


Рис. 8. Кривые поляризации железного электрода в 1 N H_2SO_4: *1* — + 0,001 N $(C_6H_5CH_2)_3$; *2* — + 0,001N $(C_6H_5CH_2)_3$ + 0,001 N Na_2S



. Кривые поляризации железного электрода H_2SO_4: *1* — 0,1 *моль/л* $CH_3(CH_2)_2CHO$; 0,1 *моль/л* $CH_3(CH_2)_2CHO$ + 0,001 N Na_2S

Образование на поверхности указанных выше диполей затрудняет адсорбцию сульфокислот, поэтому последние не устраняют стимулирующее коррозию действие сероводорода. Аналогично, по-видимому, затрудняется адсорбция молекул органических кислот и спиртов.

В свете вышеизложенного получает объяснение действие и других исследованных нами органических соединений.

олекулы альдегидов в кислых растворах, по-видимому, способны единять протон, переходить в положительно заряженный ион и бироваться на отрицательно заряженной поверхности железа. По- их ингибирующее действие, как и в случае азотсодержащих основа- сильно возрастает от добавления сероводорода к раствору. В соот- вии с вышесказанным, как видно из поляризационных кривых рис. в присутствии H_2S происходит более сильное повышение водород- перенапряжения. Остается открытой причина отсутствия ингибирую- действия у пропионового альдегида в более разбавленной 1 N сер- кислоте в присутствии Na_2S.

Производные тиомочевины и другие серусодержащие органические единения, как известно [9], могут действовать в кислых растворах стимуляторы и как ингибиторы коррозии железа, в зависимости от центрации H_2S, появляющегося у поверхности вследствие разлож этих соединений. Концентрированные растворы тиомочевины (0,1 выше), разлагаясь, выделяют H_2S в высоких концентрациях и в этом чае проявляют стимулирующее действие. В разбавленных растворах (0, концентрация H_2S мала, и тиомочевина становится ингибитором. водород, образующийся при разложении молекул серусодержащих единений, как указано выше, способствует адсорбции неразложивш молекул и продуктов их разложения. Можно было бы предположить производные тиомочевины и другие серусодержащие органически единения адсорбируются на поверхности железа независимо от адсор сероводорода, однако нам не удалось пока найти серусодержащее ническое соединение, которое не разлагалось бы при потенциале сам творения железа с образованием сульфидов.

Из вышеописанных опытов, а также из результатов ранее пров ных исследований необходимо сделать вывод, что органические с нения могут действовать как ингибиторы в растворах кислот то т ом случае, когда поверхность металла способна их адсорбировать способность создается в основном хемосорбцией неорганических ани например галоидных ионов, ионов HS^- и CNS^-, которые должны введены в раствор или появиться вследствие диссоциации или разлож органического соединения.

Необходимо отметить, однако, что галоидные анионы, влияние рых на коррозию в присутствии органических оснований во многом по с влиянием ионов HS^-, сами по себе (в особенности ионы J^-) н мулируют, а замедляют коррозию железа [1—3]. Причина этого р чия остается пока неясной.

Выводы

1. Исследовано совместное влияние сероводорода и органически единений различных классов на скорость растворения железа в раст серной кислоты.

2. Показано, что органические азотсодержащие основания и неко альдегиды (масляный, энантовый и другие), не замедляющие ско растворения железа в растворах чистой серной кислоты или облада слабым ингибирующим действием, в присутствии сероводорода ста ся сильными ингибиторами и полностью устраняют стимулирующе действие на коррозию железа.

3. Органические сульфокислоты, а также спирты и органически лоты жирных рядов этой способностью не обладают или даже неск усиливают стимулирующее действие сероводорода.

4. Соединения, содержащие серу, например производные тиомоче бензилсульфоксид, разлагающиеся при растворении железа в кис выделением сероводорода, являются сильными ингибиторами кисл коррозии железа.

5. Показано, что органические соединения, приобретающие в п ствии сероводорода сильное ингибирующее действие, предотвраща водораживание и появление хрупкости железа, вызываемые серов дом.

6. Результаты опытов, исследование поляризационных кривых тых в этих системах, а также измерения адсорбции серы на желе зволили составить предварительное представление о механизме у ного выше совместного действия органических соединений и серово на коррозию железа в кислых растворах.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступи
9.VII.19

ЛИТЕРАТУРА

. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая и К. Шарифов, Докл. АН СССР, 4, 543, 1952.
. А. Иофа, Вестн. МГУ, № 2, 139, 1956.
. Д. Бесков, Уч. зап. МГПИ, 63, 129, 1951.
. В. Акимов, Основы учения о коррозии металлов, 1945.
. Д. Томашов и А. З. Федотова, Исследование по коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 4, 125, 1955.
. А. Карницкий и Н. А. Голубев, Ж. прикл. химии, 8, 864, 1935.
). Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941.
. О. Аязян, Докл. АН СССР, 100, 473, 1955.
. Makrides, N. Hackerman, Industr. and Engng Chem., 47, 1773, 955.
Hoar, Iron a. Steel Industr., 10, 340, 1937.
Else, H. Fischer, J. Electrochem. Soc., 99, 259, 1952.
Makrides, Industr. and Engng Chem., 46, 523, 1954.
А. Балезин и С. К. Новиков, Уч. зап. МГПИ, 44, 62, 1947.
. Смяловский, Работы по механизму выделения водорода на железном атоде, 4-е совещание по электрохимии, Москва.
. Пальчевская, Бюлл. Польской Академии наук, 111, 37, 1956.
В. Алексеев и М. Н. Полукаров, ЖРФ-ХО, 58, 311, 1926; Elektrochem., 32, 248, 1926.
А. Кузнецов и З. А. Иофа, Ж. физ. химии, 31, 201, 1947.
М. Филько, Уч. зап. МГПИ, вып. 6. 27, 1957.
Н. Кабанов и Д. И. Лейкис, Докл. АН СССР, 58, 1685, 1947; Ж. физ. имии, 22, 513, 1948.
А. Иофа, Докл. АН СССР, 119, 971, 1958.

THE JOINT ACTION OF SULFIDES AND ORGANIC COMPOUNDS ON THE ACID CORROSION AND BRITTLENESS OF IRON

Z. A. Iofa and *G. N. Tomashova (Moscow)*

Summary

e effect of hydrogen sulfide and various types of organic compounds on the rate of tion of iron in sulfuric acid solutions has been investigated. It has been shown that nitrogen – containing bases and a number of aldehydes (butyric, enanthic, etc.), not retard the rate of dissolution of iron in pure sulfuric acid solutions or possess inhibiting action, become strong inhibitors in the presence of hydrogen sulfide, thus tely obviating its accelerating effect on the corrosion of iron.

ganic sulfoacids and also alcohols and acids of the aliphatic series, on the contrary, e the stimulating action of hydrogen sulfide.

ne sulfur – containing compounds, such as derivatives of thiourea and benzylsulf- ecomposing in the acid during the dissolution of iron with the formation of hydro- ide are inhibitors of the acid corrosion of iron.

ganic compounds becoming endowed with strong inhibiting properties in the pre- hydrogen sulfide have been shown to prevent charging of the metal with hydrogen ttleness caused by hydrogen sulfide.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960

ИССЛЕДОВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

В. С. Богданов

При проведении опытов по превращению индивидуальных газоо
ных органических соединений [1], а также при окислении этих сое
ний [2] под влиянием быстрых электронов было обнаружено визуа
образование аэрозолей, представляющих собой жидкие продукты ра
ционно-химических реакций, взвешенные в облучаемом газе.

Образование подобных аэрозолей наблюдалось с различной степ
интенсивности как в зависимости от природы взятых в реакцию ве
(метана, этана, пропана, бутана, этилена, смесей метана или эти
с кислородом), так и в зависимости от условий проведения опытов
кие аэрозоли в литературе пока не описаны. Они представляют значит
ный интерес для исследования в области радиационной химии газов
как радиационно-химические реакции протекают, очевидно, не то
в газовой фазе, но и в смеси газа и капель жидкости. Поэтому мы ре
изучить некоторые свойства подобных аэрозолей.

Экспериментальная часть

Аэрозоль готовился путем облучения различных газов потоком быстрых эле
нов в латунном реакторе емкостью на 2 *л*. Затем пробы аэрозоля брались на ис
вание, причем в некоторых опытах проводилось разбавление метаном. Облучени
водилось на ускорителе, который
поток электронов со средней эне
112 keV и интенсивностью до 10
Электроны, ускоренные разносты
тенциалов в 125 kV, выводились
корителя в реактор через алюмин
фольгу. Латунный реактор был сн
рубашкой для водяного термостат
ния. Изучение свойств аэрозоля пр
мощи поглощения светового пучка
водилось в латунном реакторе *1* (р
где находился исследуемый аэр
Свет от автомобильной лампы *2* м
стью 70 W, пройдя оптическую с
3, стеклянные окошки *4*, прикле
пластилином, и слой аэрозоля в ка
попадал на селеновый фотоэлеме

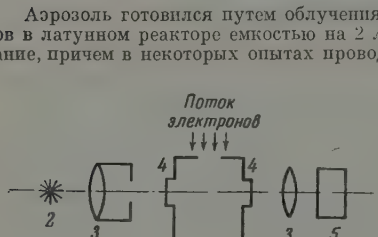


Рис. 1

Фототок регистрировался зеркальным гальванометром ГЗП-47 с чувствительн
16,7 *мм*/μA и сопротивлением 20 Ω. Перед началом опытов было установлено, ч
висимость фототока от интенсивности светового потока в исследуемом интерва
ляется прямолинейной.

Опыты по определению дисперсности аэрозолей и их электрических свойст
водились в конденсаторе Милликена.

Концентрация аэрозоля определялась весовым методом. После образования
тунном реакторе аэрозоль осаждался на фильтре пропусканием через реактор
метана. Метан тщательно очищался от кислорода и CO_2 пропусканием через пи
лол. Анализ газов проводился на аппарате ВТИ-2.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены результаты опытов по поглощению с
Измерялось изменение интенсивности прошедшего света через аэр
со временем в период действия электронов и после прекращения
чения. Эти опыты проводились в различных условиях. Менялись т

ра, запыленность и давление газа и также интенсивность электрон- потока. На рис. 2, *а* представлена зависимость изменения светового ка со временем для технического светильного газа (96% CH_4; N_2; 0,6% C_2H_6 и 0,4% H_2). Для кривой *1* газ облучался при 1 *атм*, 66°, интенсивности электронного потока $I = 100$ μA, в те- е 30 мин. Газ от пыли не очищался. Условия получения кривой *2* чаются от условий получения кривой *1* лишь температурой, которая м случае равнялась 10° С. Кри- *3* получена при $p=1$ *атм*, 10°, 100 μA, времени облучения ин. Газ перед опытом филь- ался через ватный фильтр. видно из кривых, в случае ленного газа интенсивность одящего света падает значи- но сильнее. Это происходит, идно, вследствие большего чества зародышей образова- жидкой фазы в запыленном не, чем в очищенном от пыли. нение температуры от 66 до также существенно уменьшает нсивность проходящего через золь света.

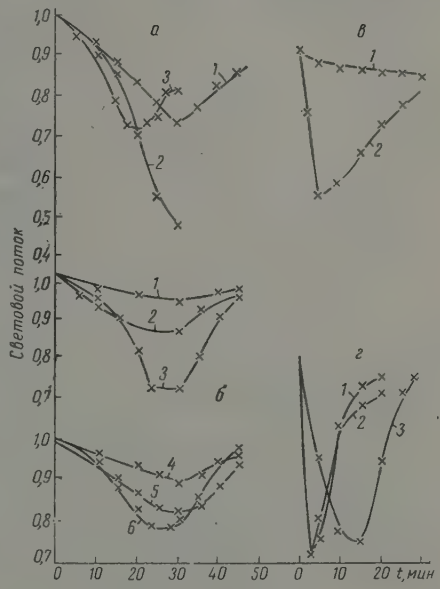


Рис. 2

а рис. 2, *б* графически пред- лены данные по изменению нсивности светового потока со енем для аэрационного метана аллона (состав: 98% CH_4 и N_2), очищенного от пыли ват- фильтром. Кривые получены едующих условиях: *1* — $p =$ *атм*, $t = 9°$ С, $I = 10$ μA; $p = 1/2$ *атм*, $t = 9°$, $I = 100$ *3* — $p = 1$ *атм*, $t = 9°$, $I = 100$ μA; *4* — $p = 1$ *атм*, $t = 85°$, 100 μA; *5* — $p = 1$ *атм*, $t = 40°$, $I = 100$ μA; *6* — $p = 1$ *атм*, 20°, $I = 100$ μA.

ля всех шести кривых облучение велось в течение 30 мин. Из этих ых следует, что увеличение температуры от 9 до 85°, а также умень- ие интенсивности электронного потока от 100 до 10 μA и давления от $^1/_2$ *атм* увеличивает интенсивность проходящего света.

а рис. 2, *в* дана зависимость интенсивности проходящего света от ени для смеси аэрационного метана с кислородом (75% CH_4 и 25% для разных температур. Кривые получены в следующих условиях: $p = 1$ *атм*, $t = 85°$, $I = 100$ μA, *2* — $p = 1$ *атм*, $t = 9°$, $I = 100$ μA. перед опытом очищался от пыли ватным фильтром и подвергал- блучению для обеих кривых в течение 30 мин. Как видно из кривых, нение температуры от 9 до 85° существенно изменяет ход зависи- и интенсивности проходящего света со временем.

а рис. 2, *г* приводятся данные для этилена (состав 96,2% C_2H_4, H_2; 0,8% N_2 и 0,5% C_2H_6). Кривые получены в следующих услови- *1* — $p = 1$ *атм*, $t = 9°$; $I = 100$ μA; *2* — $p = 1$ *атм*, $t = 45°$, $I =$ 0 μA; *3* — $p = 1$ *атм*, $t = 9°$, $I = 10$ μA. Для кривых *1* и *2* облучение сь в течение 2 мин., а для кривой 3—15 мин.

о всех трех случаях газ перед опытом очищался от пыли. Данные зывают, что изменение температуры от 9° до 45° почти не влияет на зависимости интенсивности проходящего света от времени. Более ное влияние оказывает в этом случае изменение интенсивности

электронного потока. Если при интенсивности в 100 μA интенсив
проходящего света падает почти до нуля в течение 2 мин. облуче
то при 10 μA она, даже после 15 мин. облучения, остается еще ра
~ 10%.

Сравнение данных по этилену с данными по метану показывает,
скорость образования аэрозоля в первом случае значительно бол
чем во втором. Очевидно, это связано с тем, что в результате радиаш
но-химических реакций в случае этилена образуется больше жи
углеводородов, чем в случае метана
одно и то же количество поглоще
энергии [1,3].

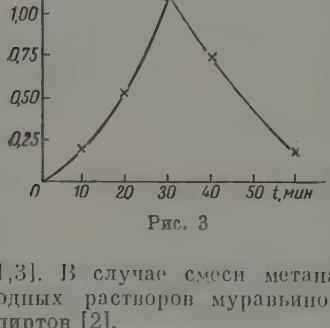


Рис. 3

Таким образом из приведенны
зультатов следует, что во всех и
дованных случаях, как правило
мере поглощения энергии излуч
имеет место образование тумана,
приводит к уменьшению интенсив
проходящего света. После прекр
ния облучения интенсивность пр
дящего света возрастает. В случае
тана и этилена образующиеся ту
представляют собой капельки м
[1,3]. В случае смеси метана с кислородом капли тумана состоя
водных растворов муравьиной кислоты, формальдегида, перекис
спиртов [2].

Вследствие разной природы аэрозолей, а также вследствие разли
реакционной способности газов при облучении аэрозоли возни
с большей или меньшей концентрацией, и их образование по-раз
зависит от температуры.

Данные по радиационно-химическому превращению метана[1] гов
о том, что при увеличении давления в реакторе от $^1/_2$ до 1 *атм* кол
ство жидких углеводородов увеличивается. Как видно из рис. 2, *б* (кр
2 и *3*), то же самое происходит и с количеством поглощенного и рас
ного света.

Исследование влияния интенсивности излучения на образовани
розоля из метана показывает, что при уменьшении интенсивности в 1
интенсивность поглощенного и рассеянного света, а также (как б
видно ниже) и весовая концентрация уменьшаются всего лишь в 3,5 р
На рис. 3 представлена зависимость весовой концентрации аэрозоля
лученного из аэрационного метана, очищенного от пыли) от времени
во время облучения, так и после прекращения облучения. Опыты пр
дились при $p = 1$ *атм*; $t = 20°$; $I = 100$ μA. Как видно из рису
весовая концентрация довольно быстро растет по мере облучения (эк
зиция не превышала 30 мин.). После прекращения облучения она та
быстро уменьшается и по истечении 30 мин. в реакционном сосуде оста
всего лишь 15% максимальной ее величины. Следует отметить, чт
время облучения скорость роста весовой концентрации все время ум
чивается и в наших опытах еще не достигает максимума. Интересен т
тот факт, что абсолютные значения весовой концентрации значите
меньше веса всех образовавшихся жидких продуктов. Так, для мета
данным радиационно-химических исследований после 30-минутного
лучения получается около 25 *мг/л* жидких углеводородов, а в виде а
золя всего лишь 1,15 *мг/л*, т. е. 5%.

При уменьшении интенсивности электронного потока в 10 раз
100 μ до 10 μA) весовая концентрация аэрозоля, полученного из ме
уменьшается примерно в 3,5 раза (от 1,1 до 0,3 *мг/л*).

На рис. 4 дана зависимость выхода аэрозоля G (в молекулах ме
на 100 eV поглощенной энергии) от поглощенной энергии. Как видн

унка, выход возрастает с ростом поглощенной энергии и при энер-, равной $6 \cdot 10^{22}$ eV, еще не достигает своей максимальной величины.

Для сравнения с метаном была изме-а весовая концентрация этилена после инутного облучения при $p = 1$ *атм*, 20°, $I = 100$ μA. Она оказалась рав- 7,4 *мг/л*. Выход, соответственно, ока-ся равным 4,5 молекулы/100 eV, т. е. 2 раза больше максимально достиг-ого выхода для аэрозоля из метана.

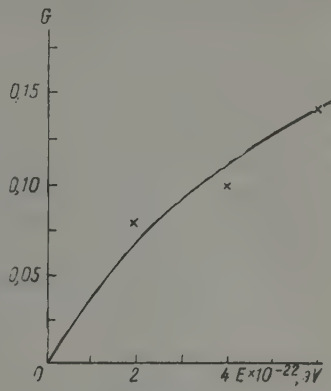


Рис. 4

Дисперсность аэрозоля из метана оп-елялась тремя способами. Во-первых, определен средний размер частиц по рости оседания облака. Из опытов по лощению света следует, что интенсив-ть проходящего света достигает почти воначальной величины примерно через мин. после прекращения облучения. приблизительно верно почти для всех тов, а это означает, что верхняя гра-а аэрозоля опустилась ниже гори-тали, на которой находится фотоэлемент. Отсюда, зная расстоя-, которое прошла граница аэрозоля, и время, можно определить скорость оседания облака, а затем по формуле Стокса и средний радиус частиц аэрозоля.

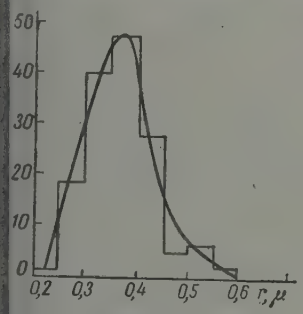


Рис. 5

В нашем случае для метана он оказался равным $6{,}7 - 10^{-5}$ *см*. Поправка Кенингема не учитывалась, но она должна несколько уменьшить это значение. При вычислении по формуле Стокса вязкость метана бралась равной $108 \cdot 10^{-6}$ при 20° С (опыт велся при $p = 1$ *атм*, $t = 20°$ и $I = 100$ μA).

Во-вторых, сделана оценка среднего размера частиц по формуле Лэнгмюра [4], выведенной для грубодисперсных ($d = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-2} *см*) водяных туманов $I_0 e^{-\frac{3}{2}\frac{W}{d}x}$, где I_0 — интенсивность падающего света; I — интенсивность ошедшего света; W — вес капель в единице объема; d — диаметр частиц; — слой аэрозоля, в котором рассеивается свет.

Из рис. 2, *б* (кривая *6*) следует, что $I/I_0 = 0{,}8$ после облучения течение 30 мин. Весовая же концентрация для этого случая $= 1{,}1 \cdot 10^{-6}$ *г/см*^{3}. Отсюда получаем $\sqrt{r} = 5 \cdot 10^{-5}$ *см*. Определение размера тиц по данным светорассеяния представляет трудную задачу, так размер частиц сравним с длиной волны света. Все же любопытно етить, что расчет по формуле Лэнгмюра дает значения радиуса, близ-к значениям, полученным по осаждению верхней границы аэрозоля.

В-третьих, в конденсаторе Милликена были определены размеры 150 тиц. Аэрозоль в этом случае получался при $p = 1$ *атм*, $t = 20°$ С, $= 100$ μA; облучение велось в течение 30 мин.

Наблюдались частицы с радиусами от 0,2 до 0,6 μ.

Данные о распределении этих частиц по размерам представлены на с. 5.

Как видно из рисунка, максимальное количество частиц (около 60%) иходится на интервал радиуса от 0,3 до 0,4 μ.

Различие в среднем радиусе частиц, определенном по скорости осе-

дания облака и методом конденсатора, по-видимому, объясняется что наиболее крупные частицы теряются по пути в конденсатор. И ствительно, в некоторых опытах наблюдались частицы, которые, п в конденсатор, сразу же опускались вниз.

Сопоставление различных методов, однако, показывает, что при званных выше условиях получения аэрозоля мы имеем дело в основ с частицами радиуса нескольких десятых микрона. Одновременно с следованием дисперсности в конденсаторе определялись также элек ческие свойства аэрозоля. Вначале несколько сот произвольно выб ных частиц анализировались с целью выяснить, сколько из них нейтр ных и сколько и с каким знаком заряженных. При этом были исследов аэрозоли как неразбавленные, так и разбавленные метаном в 10 Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Тип аэрозоля	Общее число частиц	% заряженных частиц	В том числе % заряженных	
			положительно	отрицательно
Неразбавленный аэрозоль	263	58	59	41
	261	60	54	46
Аэрозоль, разбавленный в 10 раз	200	78	58	42
	366	82	61	39

Как видно из таблицы, процент заряженных частиц зависит от бавления аэрозоля. Так, при десятикратном разбавлении он возрас от 60 до 80%.

Как известно [5], заряды частиц аэрозоля изменяются вследствие д причин: 1) адсорбции частицами ионов и 2) вследствие коагуляции стиц. В наших опытах, когда измере велись после прекращения облучения, сорбироваться могут лишь ионы, о зующиеся вследствие естественной и зации, которыми можно пренебречь. менение же зарядов вследствие коаг ции происходит, очевидно, в большей пени в случае неразбавленного аэроз

Рис. 6

Среди заряженных частиц обнаруж как положительно, так и отрицате заряженные, при этом последних неск ко меньше. После определения элек ческих свойств аэрозоля как целого определили заряды 150 отдельных час Аэрозоль готовился при $p = 1$ $t = 20°$, $I = 100$ μA, очищенный от п метан облучался в течение 30 ми затем полученный туман разбавлялс таном в 10 раз.

На частицах наблюдалось от 1 д элементарных зарядов. Данные о распределении частиц по зарядам п ставлены на рис. 6. Из этих данных следует, что наибольший про (66) из числа заряженных частиц падает на частицы с 1, 2 и 3 эле тарными зарядами. Таким образом зарядку аэрозоля в этом случае но считать биполярной и слабой.

В табл. 2 представлены данные по средним зарядам, вычисленны формуле Лиссовского [6]:

$$\overline{i} = 19{,}55\sqrt{aT},$$

— средний заряд, выраженный в элементарных зарядах; a — ра- частицы в *см*, T — абсолютная температура и найденные экспе- нтально для интервалов радиусов в 0,1 μ для 140 частиц.

Таблица 2

a, μ	$i_{теор.}$ при 20°	$i_{эксп.}$ при 20°	Отклонение опытных значений от теоретических, %
От 0,2 до 0,3	1,35	1,8	+30
» 0,3 » 0,4	1,6	2,6	+60
» 0,4 » 0,5	1,8	3,3	+83

ак видно из таблицы, опытные значения превосходят теоретические, дно, вследствие довольно значительных интервалов радиуса и вслед- недостаточного количества измеренных частиц. Все же совпадение о считать удовлетворительным.

заключение считаю своим приятным долгом выразить благодар- проф. Н. Н. Туницкому за внимательный просмотр работы и цен- советы и замечания, сделанные во время ее исполнения.

Выводы

В работе оптическим методом изучены образование и дальнейшие ения аэрозолей, возникающих при облучении быстрыми электро- газообразных органических веществ в различных условиях.

Показано, что размеры частиц аэрозолей, образующихся из ме- составляют несколько десятых микрона; частицы несут на себе как кительные, так и отрицательные заряды величиной от 1 до 11 эле- рных зарядов. При этом большинство заряженных частиц (66%) на себе от 1 до 3 элементарных зарядов. Показано также, что число женных частиц зависит от степени разбавления аэрозоля.

Изучена зависимость весовой концентрации и выхода G от погло- ой энергии для аэрозолей, полученных из метана. Показано, что для этилена в 32 раза выше максимально достигнутого выхода метана.

Поступила
15.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

М. Михайлов, Л. В. Тарасова, В. С. Богданов, Действие низирующих излучений на органические и неорганические системы, Изд-во I СССР, Москва, 1958, стр. 218.
М. Михайлов, М. Е. Куимова, В. С. Богданов, Действие ио- зирующих излучений на органические и неорганические системы, Изд-во АН СР, Москва, 1958, стр. 223.
М. Михайлов, А. В. Тарасова, В. Г. Киселев и В. С. Богданов, уды I Всесоюзного совещания по радиационной химии, М., Изд-во АН СССР, 58.
angmuira. W. F. Westendorf, Physics, 1, 273, 1931.
Н. Туницкий, Ж. физ. химии, 13, 1141, 1939.
Лиссовский, Ж. физ. химии, 14, 521, 1940.

TIGATIONS OF AEROSOLS FORMED DURING RADIOCHEMICAL REACTIONS

V. S. Bogdanov (Moscow)

Summary

e formation and subsequent changes of aerosols arising during the irradiation of organic substances by fast electrons under various conditions have been investi- y the light beam method. Aerosol particles formed from methane have been found to radii several microns long and carry both positive and negative charges from 1 to entary units, the majority (66%) being charged with from 1 to 3 units. The weight ration and aerosol yield (molecules CH_4 per 100 eV) with respect to the absorbed has been investigated for aerosols obtained from methane. It has been shown that d in the case of ethylene is 32 times as high as the maximum achieved in the case of e.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ АТОМАМИ В ХЛОРАТАХ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА

В. С. Гречишкин

Квадрупольные уровни энергии в твердых телах возникают в ре тате взаимодействия ядерного квадрупольного момента с градие электрического поля электронных оболочек молекул [1]. Поэтому стота ядерного квадрупольного резон позволяет судить об электронной ст туре молекулы и характере заполн электронных оболочек. В настоящей боте изучено изменение частоты ква польного резонанса в ряде хлорат которых окружение ядра хлора оста неизменным, а меняется лишь атом, торым связана группа ClO_3^-. Для на дения явления квадрупольного резон была сконструирована установка, в рую входил суперрегенератор с самоп нием и частотной модуляцией. В отл от уже описанных регенеративных [2], применение суперрегенератора с гашением позволило получить искл тельно высокую чувствительность нок). Частотная модуляция осущес лась при помощи реактивной лампы специальной конструкции. Л ядерного квадрупольного резонанса может быть легко определена наложении на образец магнитного поля. Уровни энергии квадруполь взаимодействия в данном случае в первом приближении теории в щений описываются выражением:

Сигнал ядерного квадрупольного резонанса в хлорате бария

$$E_Q = \frac{eQq_{zz}}{4I(2I-1)}[3m^2 - I(I+1)] \pm \gamma\hbar m H_0 \cos\theta,$$

где eQq_{zz} — величина квадрупольной связи в мегагерцах, I — ядра, m — магнитное квантовое число, H_0 — напряженность внеш магнитного поля, θ — угол между направлением ядерной поляри и внешним магнитным полем. Внешнее магнитное поле вызывает си ричное расщепление уровней:

$$\nu' = \pm \frac{\gamma}{4\pi} H_0 \cos\theta.$$

Мы использовали поликристаллические образцы, поэтому вероят того, что расщепление от отдельного монокристаллика попадает тервал ν', $\nu' + d\nu'$, характеризует спектральную плотность распре ния расщеплений, а следовательно, и контур линии поглощения. тая, что вероятность найти ориентацию в некотором телесном угле порциональна данному углу, получим

$$f = \frac{4\pi^2}{\gamma H_0}.$$

Таким образом при наложении на образец магнитного поля интен-ность линии обратно пропорциональна напряженности магнитного я, площадь же под кривой остается неизменной. Данное обстоятельство зволяет легко отличить линию квадрупольного резонанса от любой одки. Формула (3) показывает вместе с тем принципиальную возмож-ть применения квадрупольного резонанса для стабилизации слабых нитных полей.

Мы исследовали хлораты калия, натрия и бария при комнатной тем-атуре. Линии поглощения Cl^{35} наблюдались соответственно при ча-ах 28,09; 29,93 и 29,59 *мггц*, что не противоречит данным работ -4], в которых, однако, не производилось интерпретации наблюдаемых от. Кристаллическая структура хлоратов исследована в [5]. Согласно тгеноструктурным данным группа ClO_3^- имеет пирамидальное строе-, причем расстояние атома хлора от плоскости O_3 меняется от рата к хлорату. Естественно попытаться связать наблюдаемую ча-у с формой пирамиды, так как основной вклад в градиент элек-ческого поля вблизи ядра хлора вносит ближайшее окружение. ле ряда несложных преобразований нами была получена формула:

$$\nu = \frac{3}{2}(3\cos^2\theta - 1)\nu_0, \qquad (4)$$

ν — частота ядерного квадрупольного резонанса с учетом формы пи-иды, θ — угол между направлением Cl — O и осью симметрии пира-ы, ν_0 — частота без учета формы пирамиды.

Расчет по формуле (4) дает для хлората натрия $\nu = -1{,}02\ \nu_0$, а для рата калия $\nu = -0{,}99\ \nu_0$. Таким образом отношение частот будет , что объясняет половину наблюдаемой экспериментально величины. логично для хлората бария будем иметь, с учетом поправки на уве-ение расстояния Cl — O, $\nu = -1{,}00\ \nu_0$.

Исследование температурной зависимости частоты ядерного квадру-ьного резонанса показало, что температурный коэффициент в хло-бария приблизительно в два раза меньше, чем в хлорате натрия 0^{-4} град.$^{-1}$). Данное обстоятельство также приводит к некоторому росу частот. Кроме того, рассмотрение кристаллической структуры ратов показывает, что параметр асимметрии возрастает при переходе лората натрия к хлорату бария. Интересно отметить, что наблюда-некоторая корреляция частоты ядерного квадрупольного резонанса ектроотрицательностью атома металла, поэтому можно сделать вы-что с изменением электроотрицательности атома металла меняется ень ионности связи металл — группа ClO_3^-. По-видимому, в данном ае мы имеем подтверждение известных идей Марковникова о взаим-влиянии атомов. В данном направлении пока сделано еще очень , и метод квадрупольного резонанса может дать весьма интересные ения, особенно для сложных органических молекул.

В заключение выражаю благодарность С. А. Шукареву и покойной А. Оранской за предоставление веществ для проведения исследования.

Выводы

. Учет формы пирамиды ClO_3^- позволяет объяснить основную часть юдаемого различия частот якр в хлоратах.

. На положение частот оказывает влияние различие в моментах ции и частотах колебаний группы ClO_3^- (данный вывод можно сде-на основе неодинаковых температурных коэффициентов), парамет-асимметрии и электроотрицательностях атома металла.

Ленинградский государственный
университет им А. А. Жданова

Поступила
16.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Dehmelt, H. Krüger, Naturwissenschaften, 37, 111, 1950.
2. T. Wang, Phys. Rev., 99, 566, 1955.
3. G. Benedek, T. Kushida, Rev. Scient. Instrum., 28, 92, 1957.
4. В. С. Гречишкин, Ж. эксперим. и теор. физ., 36, 630, 1959.
5. G. Kartha, Proc. Indian Acad. Sci., 36A, 501, 1952.

INVESTIGATION OF ATOMIC INTERACTION IN CHLORATES BY THE NUCLEAR QUADRUPOLE RESONANCE METHOD

V. S. Grechishkin (Leningrad)

Summary

Consideration of the shape of the Cl_3^- O pyramide explains the major part of th served differences in nuclear frequencies of chlorates. The position of the frequencies i fected by the difference in the moments of inertia and vibration frequencies of the group (this conclusion may be drawn from the difference in temperature coefficients), a metry parameters and electronegativities of the atom of the metal.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 5

КИНЕТИКА ПРИЛИПАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ К ПУЗЫРЬКАМ ПРИ ФЛОТАЦИИ

III. ВТОРИЧНЫЙ ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ ВБЛИЗИ ПОДВИЖНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПУЗЫРЬКА *

С. С. Духин

Для определения электрического поля методом, использованным , 2], не только не потребовалось предварительного рассмотрения распределения электрических зарядов, но даже оказалось удобным воспользоваться представлением с полной локальной электронейтральности раствора и поверхности раздела. После того как электрическое поле найдено, оставляется возможность определить распределение плотности нескомпенсированных электрических зарядов в объеме раствора:

$$\rho_v = (z^+c^+ - z^-c^-)\,F$$

а поверхности пузырька

$$\sigma_S = (z + \Gamma^+ - z^-\Gamma^-)\,F.$$

С этой целью рассмотрим граничные условия для электрического поля поверхности пузырька. Нормальная составляющая индукции электрического поля $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}$, как известно, имеет разрыв на границе двух диэлектриков, если плотность зарядов на последней отлична от нуля. Соответствующее граничное условие имеет вид

$$(\varepsilon_1 E_{1r} - \varepsilon_2 E_{2r}) = 4\pi\sigma_S. \qquad (1)$$

Скок потенциала на поверхности пузырька ΔV, связанный, в частности, с адсорбцией ионов и с образованием диффузного двойного электрического слоя, в общем случае является функцией угла

$$(\varphi_1 - \varphi_2)_a = \Delta V(\theta). \qquad (2)$$

Заметим, что в предельных случаях, которым соответствуют условия и (2) в работе [2], ΔV слабо зависит от угла θ. В первом случае, когда олняется условие (1) (см. [2]), отклонение адсорбции от среднего значения мало, вследствие чего мало и отклонение скачка потенциала от

* В этой статье приняты те же обозначения, что и в [1]: a — радиус пузырька, скорость движения данного участка поверхности пузырька в системе координат, анной с его центром; θ — угол, отсчитываемый от верхнего полюса пузырька; $v_0 \sin\theta$, Γ^+ и Γ^-, c^+ и c^-, D^+ и D^- — адсорбции, объемные концентрации в $см^2$, коэффициенты диффузии соответственно для положительных и отрицательных ионов; $\Gamma = \Gamma^+/z = \Gamma^-/z^+$ — молярная адсорбция; $c = c^+/z^- = c^-/z^+$ — молярная центрация;

$$D_{эфф} = \frac{D^+D^-(z^+ + z^-)}{z^+D^+ + z^-D^-};$$

концентрация в основном объеме раствора; Γ_0 — равновесное значение адсорбции, ответствующее c_0; δ — толщина диффузионного пограничного слоя; T — абсолютная ература; R — универсальная газовая постоянная; F — число Фарадея; E_1 и φ_1 — рическое поле и распределение потенциала в растворе; E_2 и φ_2 — напряженность рического поля и распределение потенциала внутри пузырька; ε_1 — диэлектрическая постоянная воды.

среднего значения. Во втором случае, когда выполняется условие (см. [2]), адсорбированное число ионов мало по сравнению с равно ным для основной части поверхности пузырька и зависимостью адсо ции и скачка потенциала от угла θ можно пренебречь; но постоян составляющая скачка потенциала, не зависящая от угла, не оказы влияния на напряженность электрического поля вне диффузионного эл трического слоя. Имея в виду эти предельные случаи и пренебрегая стоянным скачком потенциала, можем заменить (2) условием

$$\varphi_1|_a = \varphi_2|_a.$$

Принимая за нулевое значение потенциала за пределами диффузи ного слоя и учитывая, что падение потенциала осуществляется на р стоянии, равном толщине диффузионного слоя, можем оценить нап женность электрического поля в диффузионном слое:

$$E_1 \sim \frac{\varphi_1|_a}{\delta}.$$

Падение потенциала внутри пузырька осуществляется на расстоя порядка его радиуса:

$$E_2 \sim \frac{\varphi_2|_a}{a},$$

так что, учитывая (3), можем убедиться, что E_2 на три порядка ме ше, чем E_1:

$$E_2 \sim \frac{\varphi_2|_a}{a} \approx \frac{\varphi_1|_a}{a} \sim \frac{\delta}{a} E_1 \sim 10^{-3} E_1.$$

Если, кроме того, учесть, что диэлектрическая постоянная возд почти в 80 раз меньше диэлектрической постоянной воды, получим

$$\varepsilon_2 E_2 / \varepsilon_1 E_1 \sim 10^{-5}.$$

Поэтому, допуская совершенно ничтожную погрешность, можно пре бречь $\varepsilon_2 E_2$ по сравнению с $\varepsilon_1 E_1$ в (1), так что получим

$$\sigma_S = \frac{\varepsilon_1}{4\pi} E_1|_a.$$

Распределение плотности некомпенсированных электрических заря в области раствора, прилегающей к поверхности пузырька, можно оп делить с помощью уравнения Пуассона:

$$\operatorname{div} \mathbf{E}_1 = \frac{4\pi}{\varepsilon_1}(z^+c^+ - z^-c^-)F.$$

Откуда, учитывая, что

$$\frac{1}{a}\frac{\partial E_{1\theta}}{\partial \theta} \Big/ \frac{\partial E_{1r}}{\partial y} \sim \left(\frac{\delta}{a}\right)^2 \sim 10^{-6},$$

получим

$$\rho_v = (z^+c^+ - z^-c^-)F = \frac{\varepsilon_1}{4\pi}\operatorname{div} \mathbf{E}_1 \approx \frac{\varepsilon_1}{4\pi}\frac{\partial E_{1r}}{\partial y}.$$

Плотность зарядов, подобно электрическому полю, отлична от н практически только в тонком слое, прилегающем к поверхности пузы ка, толщина которого, определяемая условно, лишь в несколько превышает δ, т. е. много меньше a. Целесообразно поэтому вычисл заряд этого слоя, приходящийся на единицу поверхности пузырька:

$$\sigma_v = \int_0^{\delta_1} \rho_v dy = \int_0^{\delta_1} \frac{\varepsilon_1}{4\pi}\frac{\partial E_{1r}}{\partial y} dy = \frac{\varepsilon_1}{4\pi}(E_{1r}|_a - E_{1r}|_{\delta_1}).$$

аметим, что при $y > \delta$, E_{1r}, как это видно из уравнения (11) ты [2], экспоненциально убывает с ростом y. Поэтому за пределами толщиной $\delta_1 \sim 3-5\delta$ размещена совершенно ничтожная доля некомпрованных зарядов, а для σ_v получим

$$\sigma_v = -\frac{\varepsilon_1}{4\pi} E_{1r}(a, \theta). \tag{11}$$

оставление (11) и (7) показывает, что

$$\sigma_S = -\sigma_v. \tag{12}$$

ой участок поверхности пузырька и прилегающая область раствора, диной в несколько δ, в целом электронейтральны:

$$\sigma_S + \sigma_v = 0. \tag{13}$$

Удобно поэтому ввести представление об электронейтральном двойном трическом слое, одной из обкладок которого является поверхность рька, другой — прилегающая к поверхности область раствора толой в несколько δ. В отличие от обычного диффузионного слоя, обращегося у неподвижной поверхности раздела вследствие различия адбционных свойств ионов, рассматриваемый двойной слой образуется ь при движении поверхности раздела за счет различия величины ффициентов диффузии ионов и может быть назван диффузионным йным электрическим слоем.

Подобно тому как в обычном двойном электрическом слое внешняя адка размыта тепловым движением ионов и называется диффузной, ассматриваемом двойном электрическом слое в наружной обкладке тность зарядов с удалением от поверхности убывает постепенно за счет цесса диффузии, и ее удобно именовать диффузионной.

Подобно равновесному двойному электрическому слою, обе обкладки йного диффузионного электрического слоя представляют единую сиу зарядов в том смысле, что изменение в распределении зарядов на ой из обкладок обязательно сопровождается перераспределением заов другой обкладки.

Можно рассматривать диффузионный двойной электрический слой, образующийся при движении обычного двойного диффузного слоя, этом смысле мы будем его называть вторичным двойным электричем слоем *.

Равновесный двойной электрический слой, реализующийся в стациных условиях на неподвижной поверхности раздела, строго электрогрален. При непрерывном воспроизводстве поверхности раздела (то, фактически имеет место для любого участка поверхности пузырька) ктура двойного электрического слоя несколько отклоняется от равноой, при этом в двойном электрическом слое возникает избыточный яд того или иного знака.

Этот избыточный заряд, представляющий внутреннюю обкладку втоного, диффузионного двойного слоя, создает электрическое поле, одящее за пределы диффузионого двойного слоя, вследствие чего в обти раствора, прилегающей к поверхности пузырька, создается изочная концентрация ионов противоположного знака, т. е. формируется шняя обкладка вторичного двойного слоя.

* Следует, однако, отметить, что наличие диффузионного двойного слоя не являетбязательным условием для его появления. Необходимыми условиями образования ного диффузионного слоя являются наличие адсорбции ионов и различие их фициентов диффузии, а также движение поверхности раздела. При этом толщина ичного двойного слоя не имеет значения. В частности, она может равняться 0, что соответствует исчезновению диффузионного слоя.

Подобно тому как в равновесном диффузионном двойном слое элек ческое поле локализовано в пределах слоя, во вторичном двойном силовые линии электрического поля, начинающиеся на внутренней верхностной обкладке, замыкаются в основном на зарядах внешней емной обкладки. Совершенно незначительная доля электрических ловых линий, начинающихся у зарядов вторичного двойного поля, ходит за его пределы—внутрь пузырька и в основной объем расств Таким образом электрическое поле пузырька локализовано в основ в пределах его вторичного диффузионного двойного слоя.

Вышеизложенные наглядные представления могут быть конкрет ровапы. Избыточный заряд в диффузионном слое возникает лишь при личии коэффициентов диффузии. На той части поверхности, где осуш вляется процесс адсорбции, т. е., где $\Gamma<\Gamma_0$, знак избыточного за совпадает со знаком ионов, коэффициент диффузии которых больше, как обусловленное избыточным зарядом электрическое поле должно тормозить движение к поверхности быстро диффундирующих ионо ускорить адсорбцию медленных ионов, в результате чего достига выравнивание адсорбционных потоков ионов. Наоборот, на той ч поверхности, где ионы десорбируются, т. е., где $\Gamma>\Gamma_0$, знак избы ного заряда должен совпадать со знаком ионов, коэффициент диффу которых меньше, так как обусловленное этим зарядом поле должно у рить отвод от поверхности медленно диффундирующих ионов и замедл движение быстро диффундирующих ионов.

В связи с вышеизложенным поверхность пузырька удобно раз на две части широтной линией таким образом, что выше этой широт линии $\Gamma<\Gamma_0$ и осуществляется процесс адсорбции, ниже нее $\Gamma>$ и имеет место десорбция ионов. Следовательно, у этой широтной ли которую мы будем называть граничной и характеризовать определен углом θ_0, отсчитываемым от верхнего полюса пузырька, осуществляе обращение знаков зарядов обкладок вторичного двойного слоя и правления электрического поля в нем.

При высокой растворимости поверхностно активного вещества, т при условии (1) (см. [2]), обращение знака зарядов обкладок вторич двойного электрического слоя осуществляется у экватора, т. е. $\theta_0=$ поскольку на верхней полусфере, как показано в [1], ионы адсо руются, а на нижней — десорбируются.

В случае слабой растворимости поверхностноактивного вещес т. е. при условии (2) (см. [2]), почти на всей поверхности пузыр $\Gamma\ll\Gamma_0$, как это видно из уравнения (13) работы [2], и только в обла значений θ, близких к π, имеет место быстрое возрастание Γ.

Точное значение θ_0 в этом случае не удается вычислить, так вблизи нижнего полюса пузырька, где Γ достигает значений, близ к Γ_0, формула (13) работы [2] становится неточной. Определение θ_0 помощи (13) из работы [2] можно рассматривать только как оч грубую оценку. Подобная процедура показывает, что обращение зна зарядов во вторичном двойном электрическом слое в этом случае ществляется у нижнего полюса пузырька, причем θ_0 тем ближе чем строже выполняется условие (2) (см. [2]).

Поверхностноактивные ионы имеют обычно сложное строение, коэффициент диффузии много меньше коэффициентов диффузии про ионов, находящихся в растворе. Пусть, например, в растворе имею анионоактивные ионы, характеризующиеся наименьшим коэффициен диффузии.

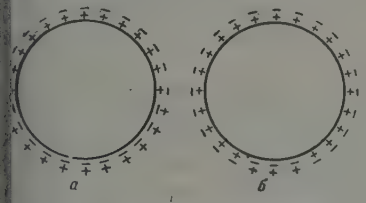
В свете вышеизложенного на той части поверхности пузырька, $0<\theta<\theta_0$, в этом случае заряд внутренней обкладки вторичного д ного слоя, т. е. избыточный заряд поверхности, положителен, в обла значений $\theta>\theta_0$ он отрицателен.

Распределение зарядов вдоль поверхности во вторичном двой

схематически показано на рис.1, *а* для случая высокой растворимости хностноактивного вещества и на рис. 1,*б* для случая малой раство-сти.

ля случая катионоактивных ионов, коэффициент диффузии которых еньший, распределение зарядов вдоль поверхности при высокой рас-имости схематически показано на рис. 2,*а*, при малой растворимости ис. 2,*б*.

ассмотрим и детальное распределение зарядов в функции угла θ. жде всего подчеркнем, что распределения знаков зарядов в первич-двойном слое и во вторичном двойном слое независимы. Сущность



с. 1. *а* — анионоактивные ионы и окая растворимость; *б* — анио-ктивные ионы и малая раствори-мость

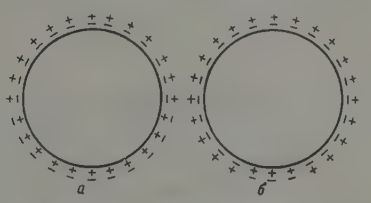


Рис. 2. *а* — катионоактивные ионы и высокая растворимость; *б* — кати-оноактивные ионы и малая раство-римость

важного для приложений утверждения сводится к следующему. За-, что до сих пор мы рассматривали только бинарные растворы, мо-констатировать, что как первичный, так и вторичный двойной слой мированы одними и теми же ионами двух сортов. Пусть, например, кительные ионы преимущественно размещены во внутренней об-ке разновесного двойного слоя, отрицательные — в диффузной об-ке. Во вторичном двойном слое возможно как аналогичное распре-ие зарядов, так и такое распределение зарядов, когда во внутренней адке преимущественно размещены отрицательные заряды, а во ней диффузионной обкладке — положительные. Например, при не-имости знаков зарядов обкладок первичного слоя от угла θ во вто-м двойном слое происходит обращение знаков зарядов обкладок переходе через граничную широтную линию. Распределение знаков ов в первичном и вторичном двойных слоях совпадает, если плот-заряда внутренней обкладки первичного слоя σ_i^0 по абсолютной ине больше, чем плотность диффузной обкладки σ_e^0. Действительно, ость заряда внутренней обкладки вторичного слоя σ_S равна алге-еской сумме $\sigma^0{}_i$ и σ_S:

$$\sigma_S = \sigma_e^0 + \sigma_i^0.$$

этом случае знак суммы совпадает со знаком $\sigma^0{}_i$. Следовательно, σ_S и $\sigma^0{}_i$, т. е. внутренних обкладок первичного и вторичного ых слоев совпадают. Распределение знаков зарядов в первичном и чном двойном слоях не совпадает,если плотность зарядов внутренней адки первичного двойного слоя меньше, чем наружной, что выяс-я аналогичным образом.

езависимость строения вторичного двойного слоя от распределения в зарядов в первичном двойном слое связана с тем, что в основные ные уравнения [в работе [1] уравнения (11) и (12)] теории вторич-двойного слоя входят только величины адсорбции ионов Γ^+ и Γ^-, у тем расстояния от геометрической поверхности раздела, на кото-размещены ионы в первичном двойном слое, не оказывают влияния руктуру вторичного двойного слоя и, в частности, на распределение в зарядов в нем.

До настоящего времени образование гидратных и двойных элек ческих слоев на поверхности пузырька и минеральной частицы расс ривались, как два основных физико-химических явления, ответствен за селективность флотации, посредством которых проявляется дейс флотационных реагентов.

Влияние, например, двойных электрических слоев на процесс липания состоит в том, что для соприкосновения минеральной част и пузырька, точнее, для образования трехмерного периметра смачива предварительно требуется преодоление сил электрического отталк ния, возникающих в процессе сближения поверхностей пузырька и стицы при перекрытии внешних ионных атмосфер двойных слоев. реагентов при этом состоит в том, что, изменяя структуру слоев, они самым могут изменить величину этих сил, препятствующих соприко вению.

Как толщины гидратных, так и толщины двойных электрических с невелики: в зависимости от состава и концентрации реагентов они о но составляют тысячные или сотые доли микрона, не превышая дес доли. Чрезвычайно существенно подчеркнуть, что толщина вторич двойного электрического слоя по крайней мере на порядок превыш толщины гидратных и даже обычных, двойных электрических сл Поэтому прежде чем проявится влияние гидратных и двойных электр ских слоев на флотационный процесс, осуществляется взаимодейс частицы со вторичным двойным электрическим слоем *.

Выводы

Полученные расчетным путем высокие значения для напряжен электрического поля и плотности заряда во вторичном двойном элек ческом слое свидетельствуют о том, что при погружении частицы во ричный электрический слой на нее действуют значительные силы, рые при надлежащем знаке могут воспрепятствовать дальнейшему о жению, вытолкнуть частицы за пределы вторичного двойного слоя же, наоборот, способствовать закреплению в нем. Однако непосредс ный расчет сил, действующих на минеральную частицу при погруж во вторичный двойной электрический слой, на основе полученных чений для величины электрического поля и плотности зарядов затру телей, так как размер частиц флотационной крупности больше, чем щина диффузионного пограничного слоя. Действительно, в прак современной флотации используются в основном частицы размером сколько десятков микрон, между тем толщина пограничного диф онного слоя на основной части поверхности пузырька составляет 1— плотность заряда и электрическое поле в диффузионной обкладке вто ного слоя убывает практически до нуля на расстоянии 3—5 δ. При ком соотношении размеров, т. е. когда размер частицы превосходит щину диффузионной обкладки, для проведения расчета возникающи требуется преодолеть ряд значительных трудностей. Тем не менее,

* Вторичный двойной электрический слой образуется не только при на характерных ионогенных поверхностноактивных веществ, какими, например, ются коллоидные электролиты, но и в случае слабо диссоциирующих гетерополя соединений, которыми являются некоторые флотореагенты. Существенно при заметить, что абсолютное значение объемной концентрации ионов не играет реша роли при образовании вторичного электрического слоя, так как величина элек ского поля определяется отношением адсорбции ионов к их объемной концент которое в условиях флотации меняется в широких пределах и может быть доста велико, даже при малых абсолютных значениях объемной концентрации ионо пример, вторичный двойной электрический слой должен иметь место и в случ стиллированной воды. Во всех остальных случаях в растворе присутствуют по ней мере три сорта ионов, так что конкретизация и уточнение полученных резул применительно к определенным электролитам окажутся возможными лишь обобщения изложенной теории на случай, когда имеется три и более сорта

вая большое практическое значение флотации, необходимо, по нашему нию, до конца использовать возможности теоретического рассмотре- роли вторичного двойного электрического слоя.

Кавказский институт минерального сырья

Поступила 16.VII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

. В. Дерягин, С. С. Духин, В. А. Лисиченко, Ж. физ. химии, 33, 2280, 1959.
. В. Дерягин, С. С. Духин, В. А. Лисиченко, Ж. физ. химии, 34, 524, 1960.

ETICS OF THE ATTACHMENT OF MINERAL PARTICLES TO AIR BUBBLES IN FLOTATION

III. THE SECONDARY ELECTRICAL DOUBLE LAYER IN THE NEIGHBORHOOD OF THE MOBILE BUBBLE SURFACE

S. S. Dukhin (Kharkov)

Summary

During motion of an interfacial boundary a secondary electrical double layer (besides quilibrium diffusion layer) is formed, owing to difference in the diffusion coefficiof the ions. In contrast to the diffuse equilibrium layer forming at the immobile surface result of difference in the adsorption properties of the ions, this secondary layer maybe d diffusion layer. The charge of the inner face of the latter is due to excess positive or tive ions in the ordinary double layer caused by deviation from electroneutrality in notion. The equal charge of opposite sign induced in the layer of solution adjacent to rface, the thickness of the layer exceeding by many times that of the boundary diffu- layer, is the outer face of the secondary double layer. The energy of the secondary changes along the bubble surface not only in absolute value but in sign. Although the e density and the field in the region of the diffusion layer are, as a rule, less than of the diffuse layer, they are still considerable and may affect the mineral particle hment process during flotation inasmuch as, being further out, it is these fields that e first to interact with the particles, intercepting them, as it were.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 N

ТОРМОЗЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ НАФТОЛОВ НА ПРОЦЕСС РАЗРЯДА ИОНОВ СВИНЦА И ВЕЛИЧИНА АКТИВАЦИОННОГО БАРЬЕРА

М. А. Лошкарев и В. И. Черненко

В ряде работ нами рассматривалась кинетика электродных проц сов в связи с адсорбцией поверхностноактивных веществ на электрод В частности, в последних статьях [1] было показано, что торможен процесса разряда в присутствии ряда поверхностноактивных веще обусловлено не только изменением ψ_1-потенциала, как это утверждало например, А. Б. Стромбергом [2], но и главным образом образован дополнительного потенциального барьера, связанного с проникновен разряжающихся ионов через адсорбционный слой.

Определению энергии активации электрохимических реакций пос щен ряд работ С. В. Горбачева [3], изучавшего зависимость скорости эл тродных процессов от температуры при постоянном значении поляризац В этом направлении имеются отдельные исследования и других авторов

Однако насколько нам известно, данных о величине потенциал го барьера, создаваемого адсорбированными на поверхности эле рода органическими веществами, нет. Поэтому измерение энергии ак вации процесса разряда металлических ионов из растворов, содер щих поверхностноактивные вещества, представляет собой большой третический интерес.

В качестве объекта исследования был выбран разряд ионов сви на твердом электроде в присутствии α-и β-нафтола. Выбор этого про са был обусловлен тем, что потенциал нулевого заряда свинца изве более или менее точно, и таким образом имелась возможность оце влияние изменения ψ_1-потенциала в присутствии вышеупомяну поверхностноактивных веществ на скорость разряда. Было также по зано, что поляризация при электрокристаллизации свинца из рас ров, содержащих α- или β-нафтол достаточно велика, а поляризац ная кривая характеризуется низким предельным током [4]. Изм ние энергии активации на предельном токе весьма удобно не т ко с точки зрения проведения эксперимента, но и в смысле обраб полученных данных, поскольку в довольно широком интервале темп тур — вплоть до десорбции поверхностноактивного вещества меха разряда не меняется.

Экспериментальная часть

Для выяснения влияния температуры на скорость разряда ионов св применялся метод поляризационных измерений. В качестве электро использовались сульфаминовокислые растворы. Исследования пр водились в интервале температур от 5 до 50°. Поляризационные кр снимались прямым компенсационным методом. При этом на иссле мый электрод с делителя напряжения задавался определенный потен контролируемый при помощи потенциометра ППТВ-1, а сила тока гистрировалась многопредельным миллиамперметром М-90/1. Н инструментом служил теневой гальванометр с ценою деления 10^{-}

Для поддержания постоянной температуры электролизер устан вался в выносном теплообменнике, соединенном с термостатом Т

мпература в электролизере измерялась термометром с ценою деления 05°; колебания температуры во время измерения не превышали 0,1— °. Все измерения производились по крайней мере дважды. Результа- считались удовлетворительными, если расхождения между парал- льными измерениями не превышали 2%.

При электроосаждении свинца из растворов, содержащих α- или афтол, воспроизводимость была достаточно хорошая. Несколько худ- я воспроизводимость наблюдалась при поляризационных измерени- в разбавленных растворах $Pb(SO_3NH_2)_2$, содержащих в качестве уляторов роста катодных отложений одну желатину, однако и здесь,

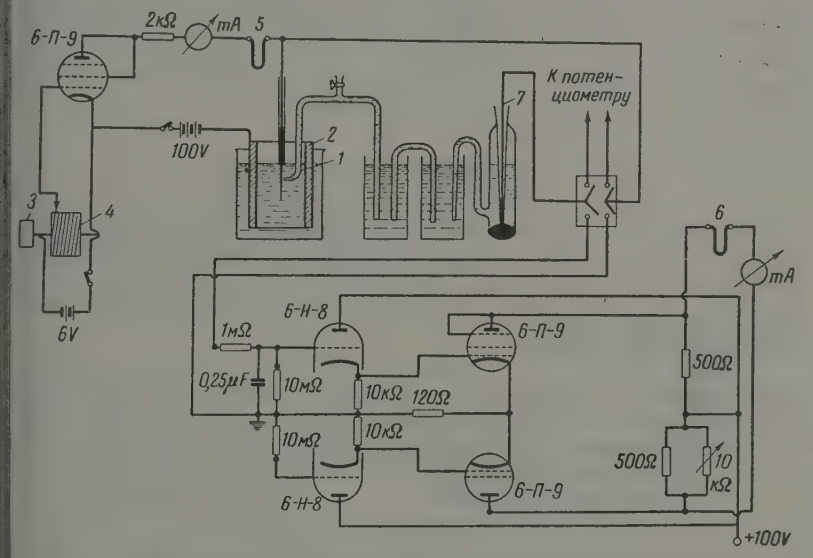


Рис. 1 Осциллографическая установка: *1* — исследуемый электрод; *2* — цилиндрический свинцовый анод; *3* — часовой механизм; *4* — барабанный потенциометр; *5* — шлейф для записи тока; *6* — шлейф для записи потенциалов; *7* — каломельный полуэлемент

меняя «быстрый» способ измерения (ток измерялся сразу после ус- овления потенциала), удалось добиться удовлетворительных резуль- ов. Для нахождения зависимости предельного тока от температуры выделении свинца из растворов, не содержащих поверхностно-ак- ных веществ и коллоидов, применялась осциллографическая запись яризующего тока и потенциала. Принципиальная схема установки бражена на рис. 1.

Задаваемое изменение силы тока со временем достигалось включе- м электролитической ячейки в анодную цепь лампы 6-П-9, на управляю- о сетку которой с делителя напряжения, соединенного с часовым анизмом, подавался изменяющийся со временем потенциал. Последо- льно с ячейкой в цепь включался шлейф осциллографа МПО-2; разность нциалов — насыщенный каломельный полуэлемент — испытуемый ктрод подавалась на вход усилителя постоянного тока и регистриро- ась вторым шлейфом осциллографа. Время снятия поляризационной вой составляло 3 мин. Полученные осциллограммы переносились миллиметровую бумагу; из кривых потенциал—время, ток — время одилась зависимость $\varphi - i$ (рис. 2).

Энергия активации во всех опытах рассчитывалась по углу наклона мых $\lg D_к - 1/T$ при перенапряжении, равном 0,1 или 0,25 V. Ли- ный вид этой функции свидетельствует о том, что связь между ско-

ростью процесса и температурой дается уравнением:

$$D_к = kce^{-A/kT}.$$

Для определения нулевой точки свинцового электрода в чистых р твторах и растворах с добавками поверхностно-активных веществ п менялась методика, описанная в работах Т. И. Борисовой, Б. В. Э лера и А. Н. Фрумкина [5—7]. Исследуемым электродом служила покристаллическая нить свинца, полученная по способу, описанн В. Д. Кузнецовым [8]. Измерения емкости производились в раство хлористого калия, приготовленных на би стиллате. Химически чистый хлористый лий предварительно прокаливался. Емко свинцового поликристаллического электр в концентрированных растворах измерял по методике [9].

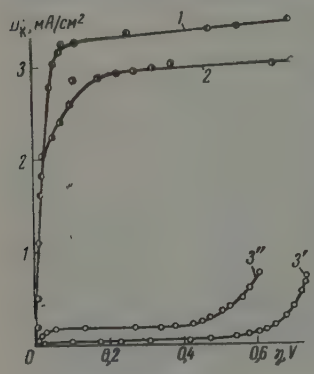


Рис. 2. Поляризация свинцового электрода электроосаждении свинца из различных раств при 20°. Состав электролита: (г-экв/л) Pb $(SO_3NH$ 0,05; $NH_4SO_3NH_2$—1; HSO_3N_2H—0,2. 1 — чис электролит; 2 — с добавкой желатины 1 г/л; насыщенный β-нафтолом (3′—20°, 3″—37,5°

Сульфаминовый электролит, в котором снимались поляризацион кривые, готовился из сульфаминовой кислоты и глета. Насыще электролита поверхностноактивными веществами проводилось при после чего электролит охлаждался до 5° и отфильтровывался.

Обсуждение результатов

Зависимости поляризации свинцового электрода от плотности т при электросаждении свинца из чистого сульфаминового электролит в присутствии желатины показаны на рис. 2. Обращает на себя вни ние малая величина перенапряжения и крутой ход поляризацион кривых, что, как обычно считают, объясняется замедленной подачей ряжающихся ионов к поверхности электрода. В концентрированных твторах свинцовой соли величина поляризации также невелика, о ко сводить ее причины главным образом к диффузионным затрудне ям не представляется возможным, поскольку величины перенапряже в покоящемся и интенсивно перемешиваемом электролите практи ки не отличаются (табл. 1).

Таблица 1

Поляризация при выделении свинца из сульфаминового электролита [$Pb(SO_3NH_2)_2$ — 1 г-экв/л; HSO_3NH_2 — 0,2 г-экв/л]

$D_к$, mA/см²	0,5	2,5	5	10	20	30	40
η, mV без перемешивания	1,2	2,6	3,3	3,9	6,3	8,2	10,0
η, mV с перемешиванием	0,9	2,2	2,9	3,9	5,8	7,7	9,6

Попытка истолковать полученные данные при помощи зависимос вытекающих из теории замедленного разряда, также потерпела не чу, поскольку экспериментальные данные не укладываются в ура

замедленного разряда даже с учетом скорости обратного процесса онцентрационной поляризации.

По-видимому, при выделении свинца из его сульфаминовокислых рас-ров скорость разряда настолько велика, что при отсутствии тормо-ия, связанного с подачей разряжающихся ионов, начинают сказы-ься явления пассивации растущих граней кристаллов. Происходящее результате этого изменение активной поверхности искажает ход по-изационной кривой. Небольшая величина поляризации свидетель-ет о том, что энергия активации процесса разряда из чистых рас-

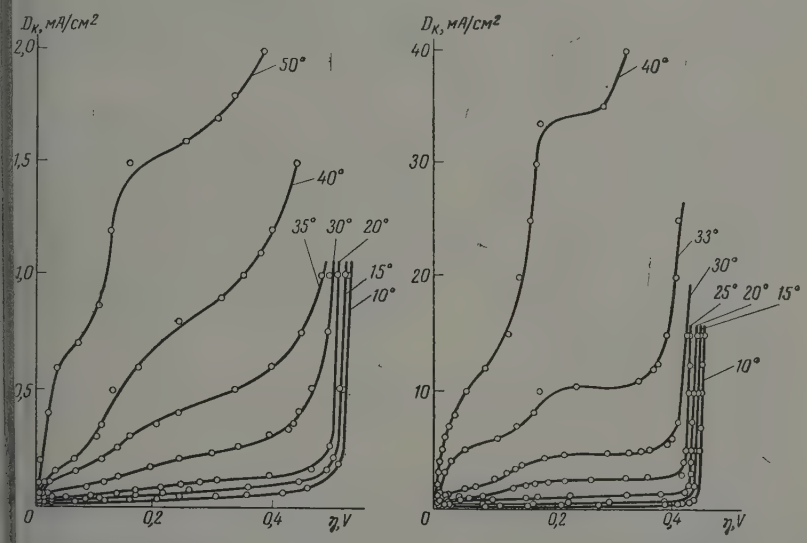


Рис. 3. Влияние температуры на скорость выделения свинца в присутствии добавок α-нафтола (слева) и β-нафтола (справа). Состав электролита: $Pb(SO_3NH_2)_2$—1 *г-экв/л*; HSO_3NH_2 — 0,2 *г-экв/л*

ров сульфаминовокислого свинца крайне невелика и соответствует пературному коэффициенту диффузии.

Результаты поляризационных измерений, полученные при осаждении нца из растворов, содержащих добавки α- и β-нафтолов, при раз-ных температурах показаны на рис. 3. Прибавление этих поверхно-оактивных веществ в электролит не только увеличивает поляризацию, меняет саму форму поляризационных кривых, которые имеют не-лько участков: участок медленного возрастания тока с потенциалом, сток предельного тока и, наконец, область резкого возрастания силы а при сравнительно небольшом изменении потенциала.

На рис. 4 показаны кривые дифференциальной емкости свинцового ктрода в разбавленном чистом растворе KCl и в растворах хлористого ия, насыщенных α- или β-нафтолом. Здесь же для сравнения приведе-кривая $C - \varphi$ для раствора, содержащего дифениламин.

На кривой *1* видно, что потенциал нулевого заряда свинца равен 0,95 V тив н. к. э. Учитывая, что точность измерения нулевых точек не вышает 0,05 V, полученное значение следует считать хорошо совпа-щим с результатами измерений, приведенными в литературе [5,6].

Рассматривая зависимости $C - \varphi$ для чистого раствора и для раство-, содержащих поверхностноактивные вещества, следует отметить α- и β- нафтол ведут себя, по крайней мере, в нейтральных растворах обно добавкам анионного характера. В первую очередь это прояв

ляется в том, что минимум, соответствующий нулевой точке свинца, сдв в отрицательную сторону.

Появление второго минимума в области потенциалов, лежащих ложительнее нулевой точки, происходит, вероятно, за счет пассив электрода. Если считать, что резкое увеличение емкости слева от н вой точки соответствует началу анодного растворения, то, как это ви из рис. 4, α- и β-нафтол тормозят этот процесс, в результате чего по циал начала анодного растворения с нут в положительную сторону.

Торможение процесса анодного рас рения в присутствии нафтолов может исходить как за счет непосредствен тормозящего действия этих добавок,

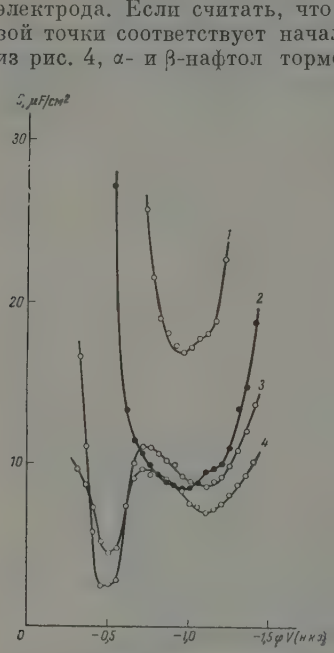


Рис. 4. Дифференциальная емкость свинцового электрода в $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ N растворе KCl: *1* — чистый раствор; *2* — насыщенный дифениламином; *3* — насыщенный α-нафтолом; *4* — насыщенный β-нафтолом

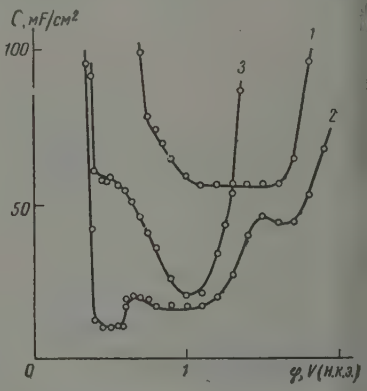


Рис. 5. Дифференциальная емкость свинцового электрода в 1 N растворе $NaClO_4$: *1* — чистый раствор; *2* — насыщенный β-нафтолом; *3* — насыщенный β-нафтолом в присутствии 0,1 *г-экв/л* $HClO_4$

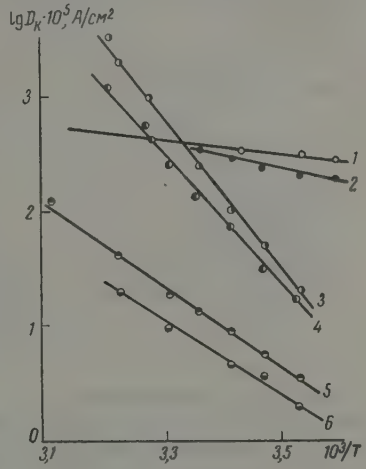
и за счет того, что адсорбированные на электроде поверхностноак ные вещества в нейтральной среде способствуют образованию сивной пленки. Независимо от того, какова природа пассив пленки, ее возникновение происходит только в присутствии адсор рованных на поверхности электрода нафтолов. Таким образом мо считать, что адсорбция последних начинается с области потен алов, соответствующих значительному положительному заряду э тродной поверхности, где, возможно, начинает сказываться влия электрического поля на состояние молекул органического вещес Большая величина напряженности электрического поля может спо ствовать деформации адсорбированных частиц вплоть до состояния преддиссоциации и отрыва протона от молекул нафтола, что увеличи энергию связи адсорбированное вещество — электрод.

Наиболее вероятно поэтому, что появление второго минимума исходит за счет образования в адсорбционном слое пленки типа основ свинцовых солей нафтола. Если это так, то увеличение концентра водородных ионов в растворе должно этот эффект уменьшить (рис.

Прочная пленка поверхностноактивных веществ на электроде только снижает величину предельного тока, но и сказывается на э гии активации разряда. Результаты измерений энергии активации сведе в табл. 2 и представлены на рис. 6. Энергия активации процесса разр

из раствора, не содержащего добавок, равна 2700 *кал*, что примерно ветствует температурному коэффициенту диффузии.

Прибавление в раствор желатины несколько снижает предельный (рис. 2). Величина энергии активации увеличивается до 5100 *кал*, становится заметно выше значения, характерного для вязкого потока. резкое снижение предельного тока наблюдается при введении в тролит β-нафтола. Так, если $D_{пр}$ при осаждении свинца из чисто- аствора $Pb(SO_3NH_2)_2$ составляет 5,17 mA/*см*², а в присутствии жела-



6. Зависимость плотности тока от тем- уры в координатах $\lg D_к - 1/T$ из элек- тролитов следующего состава: b $(SO_3NH_2)_2$—0,05 *г-экв/л*; $NH_4SO_3NH_2$— *кв/л*; HSO_3NH_2 — 0,2 *г-экв/л* ($\eta = 0{,}25$V); о же +1 *г/л* желатины ($\eta = 0{,}25$ V); b $(SO_3NH_2)_2$ — 1 *г-экв/л*; HSO_3NH_2 — *экв/л*; раствор насыщен β-нафтолом ($\eta =$ 5 V); *4* — то же ($\eta = 0{,}1$ V); *5* — то же, ор насыщен α-нафтолом ($\eta = 0{,}25$ V); *6* — то же ($\eta = 0{,}1$ V)

3,37 mA/см², то для раствора, насыщенного β-нафтолом (рис. 2), чина $D_{пр}$ снижается примерно в 75 раз и составляет 0,075 mA/*см*². ак уже отмечалось выше, в концентрированных растворах сульф- овокислого свинца, насыщенных α- или β-нафтолом, предельный также мал. Здесь величина энергии активации возрастает по срав- ю с чистым раствором в 5—10 раз и достигает в электролите, насы- ом β-нафтолом, 28 600 *кал*.

сли считать, как это делает А. Г. Стромберг, что действие поверх- ю-активного вещества сводится только к изменению тока обмена за сдвига нулевой точки металла, то адсорбция нафтолов на свинце < 0) должна ускорять процесс разряда. На самом же деле скорость дения свинца в присутствии этих поверхностноактивных веществ вольно широкой области потенциалов крайне мала и увеличивает- олько вблизи нулевой точки ($\varphi \approx 0{,}8$ V).

аким образом, причины торможения разряда поверхностноактив- веществами едва ли можно сводить только к величине и знаку ψ_1- нциала. По А.Н. Фрумкину [10] тормозящее действие поверхностно- зных веществ объясняется не только влиянием величины и знака тенциала, но и непосредственно величиной адсорбции поверхностно- вного вещества. Основную роль здесь играют плотность и проницае- ь пленки адсорбированных на поверхности электрода органических кул. Медленное увеличение скорости разряда при сдвиге потенциа- бъясняется деформацией пленки. Ее деформируемость в свою оче- зависит от величины сил взаимодействия между электродом и мо- лами нафтолов. Наиболее резкое торможение разряда наблюда- в области некоторого положительного заряда поверхности, кото- соответствует максимальная плотность пленки.

то хорошо подтверждается изменением энергии активации с потен- ом. Отметим прежде всего тот факт, что при увеличении перенапряже- энергия активации растет. Так, если для выделения свинца из раство-

ра, насыщенного β-нафтолом (рис. 6, табл. 2) при $\eta = 0{,}25$ V, $A = 28600$ то при $\eta = 0{,}1$V энергия активации снижается до 23 800 *ка* том же направлении, однако в меньшей степени происходит измен энергии активации разряда Pb^{2+} из раствора, содержащего α-на (табл. 2, рис. 6).

Таблица 2

Зависимость $D_{пр}$ и A от состава свинцового электролита

Состав раствора, *г-экв/л*	Добавки	$D_{пр}$, mA/*см*²		*A*, *кал/г-ат.*	
		$\eta = 0{,}1$ V	$\eta = 0{,}25$ V	$\eta = 0{,}1$ V	$\eta = 0{,}25$ V
$Pb(SO_3NH_2)_2$ — 0,05					
HSO_3NH_2 — 0,2			5,17		2 700
$NH_4SO_3NH_2$ — 1,0					
То же	1 *г/л* желатины		3,37		5 100
$Pb(SO_3NH_2)_2$ — 1,0	1 *г/л* желатины				
HSO_3NH_2 — 0,2	β-нафтол насыщ.	1,2	2,3	23 800	28 600
$Pb(SO_3NH_2)_2$ — 1,0	1 *г/л* желатины				
HSO_3NH_2 — 0,2	α-нафтол насыщ.	0,06	0,130	14 150	15 300

Инверсию зависимости $A = f(\eta)$ легко объяснить если считать рост плотности тока с температурой происходит не только благо возрастанию числа ионов, обладающих энергией, необходимой для одоления энергетического барьера, но и с уменьшением самого барьера говоря другими словами, с уменьшением плотности и увеличением про емости пленки адсорбированного вещества. Тогда участкам наиболее кого торможения разряда будет соответствовать наименьшее зна энергии активации, поскольку в области потенциалов, соответс щих минимуму емкости (положительный заряд поверхности), слаг *A*, обусловленное термическим разрыхлением пленки, сказывает меньшей степени.

Изменение кажущейся энергии активации с потенциалом может жить мерой прочности связи между поверхностью электрода и мо лами адсорбированного вещества. Чем меньше величина этого измен тем больше плотность адсорбционной пленки и меньше ее проницаем Благодаря этому более низкому адсорбционному предельному току ряда ионов свинца через пленку α-нафтола соответствует меньшая щаяся энергия активации, чем при разряде свинца через более проница адсорбционный слой β-нафтола.

С этой точки зрения интересно сопоставить кажущиеся эн активации, величины предельных адсорбционных токов и зна емкости (область второго минимума) для пленок α-нафтола и β-наф Более прочно адсорбирующемуся на свинце α-нафтолу ($C_{мин}$ = 2,5 μ соответствует меньший предельный ток и меньшая энергия вации, чем для менее прочного адсорбционного слоя β-нафтола ($C_м$ = 4,5 μF/*см*²). Это еще раз показывает, что между величиной а ции, прочностью адсорбционного слоя и проницаемостью пленк данного сорта ионов существует прямая связь.

Выводы

1. Измерена поляризация свинцового электрода в чистых раст сульфаминовокислого свинца и в растворах, содержащих добав латины, α- и -нафтола, в интервале температур 5—50° С.

На основании поляризационных измерений вычислена кажущая-ергия активации процесса разряда ионов свинца из сульфамино-электролита. Найдено, что введение в электролит поверхностно-ак-ых веществ приводит к резкому увеличению энергии активации, ая достигает 28 600 *кал/г.ат* при электроосаждении свинца из раство-асыщенного β-нафтолом, что примерно в десять раз превышает ее ние для растворов, не содержащих добавок.

Измерена емкость двойного слоя на монокристаллическом свин-электроде в разбавленных растворах чистого хлористого калия рисутствии α- и β-нафтола. Измерения емкости показали, что испы-е добавки поверхностно-активных веществ смещают потенциал ого заряда в отрицательную сторону и таким образом, если учиты-только изменение ψ_1-потенциала, должны ускорять процесс разря-действительности введение в раствор этих добавок приводит к воз-нию поляризации. Таким образом основную роль здесь играет про-мость пленки адсорбированных на поверхности электрода частиц.

Сопоставление поляризационных измерений с измерениями емкос-присутствии поверхностно-активных веществ показали, что разряд свинца протекает при потенциалах электрода, соответствующих кительному заряду поверхности такой величины, при котором ос-ю роль в создании адсорбционной пленки могут играть силы элек-атического взаимодействия между электродом и поляризованны-олекулами, а возможно, и анионами нафтолов.

Незначительное возрастание адсорбционного предельного тока в кой области потенциалов дает основание предполагать, что пленка бированных веществ, вероятно, не является мономолекулярной, тоит из нескольких слоев и, по-видимому, часть ее находится за лами гельмгольцевской части двойного слоя.

Установлена инверсия зависимости энергии активации от по-ала. Увеличение кажущейся энергии активации с ростом пере-жения объяснено тем, что возрастание адсорбционного предель-тока с температурой происходит как за счет уменьшения плотности бционного слоя, так и за счет увеличения числа ионов, способных олеть энергетический барьер, создаваемый этим слоем.

Поступила
16.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

А. Лошкарев, Докл. АН СССР, **72**, 729, 1950; А. А. Крюкова, А. Лошкарев, Ж. физ. химии, **30**, 2236, 1956; М. А. Лошкарев, А. Крюкова, Ж. физ. химии, **31**, 452, 1957.
Г. Стромберг и Р. А. Питателева, Докл. АН СССР, **89**, 1071, 1953.
В. Горбачев, Ж. физ. химии, **24**, 888, 1950.
А. Лошкарев, Докторская диссертация.
И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, , 925, 1948.
И. Борисова, Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, **34**, 337, 1948.
Н. Фрумкин, Успехи химии, **24**, 933, 1955.
Л. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, 1950.
А. Проскурнин и М. А. Ворсина, Докл. АН СССР, **24**, 915, 1939.
Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, **85**, 373, 1952.

HE INHIBITING ACTION OF NAPHTHOLS ON THE LEAD ION DISCHARGE PROCESS AND THE MAGNITUDE OF THE ACTIVATION BARRIER

M. A. Loshkarev and ***V. I. Chernenko*** *(Dniepropetrovsk)*

Summary

he polarization of a lead electrode in lead sulfamate solutions both pure and contain-latine, α-naphthol and β-naphthol additions has been measured over the tem-re range of 5 –50°. From the results the apparent activation energy of lead ion dis-

charge in the sulfamate electrolyte has been calculated. A comparison of the polar measurements with those for the double layer capacity of the lead electrode in the p of the surface active agents has shown that discharge of the lead ions takes p electrode potentials corresponding to a positive surface charge of such mag that the main part in the formation of an adsorption film should be played by elec tical interaction forces between the naphthol dipoles and the electrode. An inver the relationship between the activation energy and overvoltage has been revealed increase in the apparent activation energy with increasing overvoltage has been exp by the fact that growth of the limiting adsorption current with temperature is du to decrease in density of the adsorption layer as well as increase in the number of i pable of surmounting the energy barrier established by this layer.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXIV 1960 № 5

О МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТНОШЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ В БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ НЕОБРАТИМЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

И. М. Колесников

работах В. Г. Плюснина с сотрудниками [1—5] приводятся уравнения, торым можно определить состав продуктов в последовательных не-имых бимолекулярных реакциях. Однако используемый авторами нахождения значений отношения констант скоростей реакции этствующих стадий путем подбора является не очень удобным. настоящей работе предлагается более простой способ нахождения ний отношения констант скоростей отдельных стадий для бимоле-ных необратимых химических последовательных реакций.

ссмотрим, для удобства и в силу сравнительной простоты, реакцию ирования изопропилбензола *н*-бутиленом [5], проводимой в при-зии фтористого водорода в статической системе. В этом случае в ку изопропилбензола удается ввести только две алкильные груп-процесс таким образом протекает в две стадии.

акция, следовательно, протекает по схеме:

$$A + B \xrightarrow{k_1'} C + B \xrightarrow{k_2'} D, \tag{1}$$

— изопропилбензол, B — *н*-бутилен, C — диалкилбензол, D — три-бензол, k_1', k_2' — константы скорости реакции первой и второй й, соответственно.

сли начальное количество вещества A в системе составляет a молей, щества B — $в$ молей, то к моменту времени t в системе образуется ей триалкилбензола, $x-y$ молей диалкилбензола и останется a — ей изопропилбензола и $в - x - y$ молей *н*-бутилена.

корость возникновения диалкилбензола определяется в виде

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)(b - x - y), \tag{2}$$

рость образования триалкилбензола как

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (x - y)(b - x - y), \tag{3}$$

$_1 = k_1'/v$, $k_2 = k_2'/v$ — константы скорости реакции для первой и вто-тадий, соответственно, v — объем реакционной системы.

зделив (3) на (2), получим (допуская, что $a = 1$, что соответствует ым работы [5])

$$\frac{dy}{dx} = K \frac{(x - y)}{1 - x}, \tag{4}$$

$$K = \frac{k_2}{k_1}.$$

Это есть линейное дифференциальное уравнение, решение кото обычными методами приводит к выражению

$$y = x + \frac{(1-x)-(1-x)^K}{1-K}.$$

Из выражения (5) количество промежуточного продукта $x_{пр}$, диа бензола, определится, как

$$x_{пр} = x - y = \frac{(1-x)^K-(1-x)}{1-K}.$$

Так как образование промежуточного продукта в зависимост степени превращения исходных веществ проходит через максиму в точке максимума

$$\frac{d(x-y)}{dx} = 0.$$

Беря производную от (6), приравнивая ее нулю, после логарифми ния полученного выражения, имеем

$$\lg(1-x_m) = \frac{\lg K}{1-K},$$

где x_m — количество превратившегося вещества А или В, соответст щее максимальному образованию промежуточного продукта С.

По выражению (8), задаваясь значениями $K > 0$, находятся соо ствующие x_m. По полученным значениям x_m и K строятся номогра

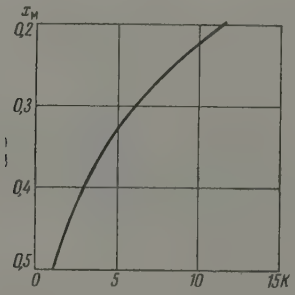


Рис. 1. Зависимость $K = f(x_m)$ для $K > 1$

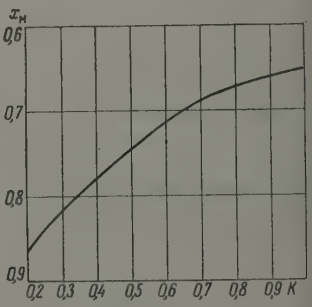


Рис. 2. Зависимость $K = f(x_m)$ для $K < 1$

в координатах $K = f(x_m)$ для $K > 1$ и для $K < 1$, приведенны рис. 1 и 2. Наличие монограмм позволяет легко и быстро нахо значения K по опытным x_m.

По данным работы [5] строим график в координатах: по оси орд $x_{пр}$, y, а по оси абсцисс x — степень превращения изопропилбен Опытному значению $x_m = 0{,}925$ соответствует значение $K = 0{,}22$, денное по рис. 2. Используя найденное значение $K = 0{,}22$ и уравн (5) и (6), находим теоретически выходы: промежуточного прод $x_{пр} = x - y$ (диизопропилбензола) и конечного продукта y (триалки зола) в зависимости от степени превращения исходного вещест (изопропилбензола) и строим по полученным данным график в ко натах: по оси ординат y, $x_{пр}$, а по оси абсцисс x. График приво

ис. 3. Как следует из приведенного графика, опытные значения ыходам диалкилбензола и триалкилбензола (точки) находятся вблизи ых, рассчитанных по уравнениям (5) и (6).

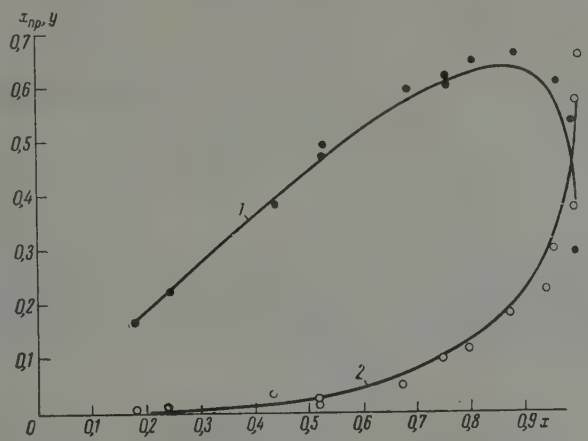


Рис. 3. Зависимость выхода диалкилбензола $x_{пр}$ и триалкилбензола y от общей степени превращения изопропилбензола x: *1*—выход диалкилбензола (точки — опытные значения); *2*— выход триалкилбензола (кружки — опытные значения)

Выводы

Разработан простой и удобный метод определения отношения констант остей отдельных стадий для биомолекулярной необратимой последоьной гомогенной реакции.

Показана возможность использования полученных уравнений к учению состава реакционной смеси.

Поступила
18.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

Г. Плюснин, Тр. Всесоюзного совещания, Химическая переработка нефных углеводородов, стр. 396, 1956.
Г. Плюснин, А. П. Лысенко, Е. П. Бабин, Ж. физ. химии, **31**, 29, 1957.
Г. Плюснин, Н. М. Родигин, Ж. физ. химии, **31**, 2066, 1957.
Г. Плюснин, А. П. Лысенко, Ж. физ. химии, **31**, 2464, 1957.
П. Лысенко, В. Г. Плюснин, Ж. физ. химии, **32**, 1074, 1958.

THOD FOR THE DETERMINATION OF THE RATE CONSTANT RATIOS OF IRREVERSIBLE CONSECUTIVE BIMOLECULAR REACTIONS

I. M. Kolesnikov (Moscow)

Summary

simple and convenient method has been developed for determining the ratios of the nstants for the separate stages of an irreversible consecutive bimolecular homogenection.

e derived equations have been shown to be capable of being used for determining nposition of the reaction mixture.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960

О ТЕПЛОТЕ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

С. В. Карпачев и Э. М. Карасик

Рентгенографические исследования [1] ряда расплавленных нео нических солей, проведенные в последние годы, показали, что при п лении соли среднее расстояние между соседними ионами не увеличивае как предполагали раньше, а координационное число заметно уменьшае Это говорит о том, что при расплавлении соли в ней образуется значит ное число дырок.

Исходя из подобных представлений, Бокрис [2] теоретически вы лил для ряда расплавленных солей некоторые физико-химические в чины, причем полученные им значения оказались в удовлетворитель согласии с опытными данными.

Куросава [3] удалось, рассматривая расплавленную соль как крис с большим числом пустых узлов, количественно объяснить вязкост электропроводность расплавленных солей. Несмотря на весьма при женный характер модели жидкой соли, принятой Куросава, резуль его количественных подсчетов неплохо согласуются с опытными дани

Ориани [4], исходя из таких же предположений о процессе плавле сделал попытку подсчитать скрытые теплоты плавления различных м лов. Однако это оказалось невозможным, так как в металлах при пл нии возникают дефекты по Френкелю; т. е. часть атомов освобождают и переходят в междоузлия.

В связи с этим обстоятельством относительное изменение объема плавлении нельзя однозначно связать с долей узлов, которые при освобождаются. Поэтому Ориани, воспользовавшись опытными значе ми скрытых теплот плавления металлов, подсчитал долю пустых у образующихся при плавлении различных металлов.

В твердых галоидных солях щелочных металлов, как известно, зуются дефекты по Шоттки [5], т. е. ионы, освобождая узлы, перех на поверхность кристалла.

Можно предполагать, что при плавлении таких солей возникают дефекты по Шоттки. В пользу такого предположения говорят бол относительные изменения объема, имеющие место при плавлении ук ных солей, а также и результаты, полученные в работе [3].

В случае образования при плавлении дефектов по Шоттки им возможность, пользуясь относительными изменениями объема при п лении, определить долю возникающих в процессе плавления пустых у В связи с последними обстоятельствами, мы, воспользовавшись мет расчета Ориани, подсчитали скрытые теплоты плавления для ряда га ных солей щелочных металлов. Заметим, что для галоидных солей [6] расчеты не производились, так как при нагреве и расплавлении цезия происходит изменение ближнего порядка, которое не учитыв в использованном нами методе расчета.

Этот метод расчета состоит в следующем. При температуре плав твердый кристалл за счет всестороннего растяжения доводится до об отвечающего жидкой соли при температуре плавления. Нарастание э пии моля кристаллической соли при указанном всестороннем растяж

талла может быть подсчитано следующим образом

$$\Delta S_V = -\frac{\alpha}{\beta}\Delta V. \quad (1)$$

ь ΔS_V — изменение энтропии, α — объемный коэффициент термического ирения, β — коэффициент сжимаемости, ΔV — изменение объема соли при плавлении.

По причинам, которые будут изложены ниже, наши подсчеты являются ма приближенными; поэтому при подсчете ΔS_V мы пренебрегаем симостью отношения α/β от объема. После растяжения кристалл пла- я в условиях постоянства объема. Нарастание энтропии, происходя- при этом, ΔS_D будет определяться только появлением определенного а пустых узлов, возникающих при плавлении. В этом случае мы не ываем возможности появления дополнительных степеней свободы расплавлении соли. Однако почти полное равенство теплоемкостей постоянном объеме у твердой и жидкой соли при температуре плавле- позволяет этим обстоятельством пренебречь. В свете изложенного чину ΔS_D можно подсчитать по уравнению

$$\Delta S_D = K \ln\left[\frac{(N+n)!}{N!n!}\right]^2. \quad (2)$$

жение, стоящее под логарифмом, представляет собой число всевоз- ных способов размещения между узлами решетки ионов и дырок. При чете этой величины учитывалось, что разноименные ионы не могут ться местами; так же как и катион не может меняться местом с анион- дыркой, и наоборот.

уравнении (2) приняты следующие обозначения: N — число катио- в моле соли, а n — число пустых катионных узлов в одном моле жид- соли. Очевидно, числа анионов и анионных дырок будут также соот- венно равны N и n. Воспользовавшись формулой Стирлинга и учтя, $\Delta V/V_{тв} \sim n/N$, окончательно получим

$$\Delta S_D = R\cdot 2\cdot 2{,}3\left[\lg\left(1+\frac{\Delta V}{V_{тв}}\right)+\frac{\Delta V}{V_{тв}}\lg\left(1+\frac{1}{\frac{\Delta V}{V_{тв}}}\right)\right]. \quad (3)$$

ь ΔV — изменение объема моля соли при плавлении, а $V_{тв}$ — объем твердой соли при температуре плавления.

ная полное изменение энтропии ($\Delta S_V + \Delta S_D$) и температуру плавле- можно было подсчитать скрытую теплоту плавления, приходящуюся моль соли.

езультаты подсчетов скрытых теплот плавления для нескольких га- ных солей щелочных металлов приведены в таблице.

еобходимо кратко остановиться на том, как определялись физиче- величины, необходимые для расчета. Молярные объемы жидких со- ри температуре плавления определялись из температурной зависимо- дельного веса расплавленных солей. Эти данные были взяты из физи- мических таблиц Ландольта-Бернштейна [7] и из таблиц Меллора [8]. определением молярных объемов твердых солей при температуре ления дело обстоит значительно хуже. Для солей, которые нас инте- али, мы не нашли в указанных выше таблицах для широкого интер- температур температурной зависимости удельных весов или моляр- объемов.

таблицах Ландольта-Бернштейна удалось найти данные о темпера- ой зависимости коэффициентов линейного расширения только для ндов калия и натрия, для бромида и йодида калия. Считая объемный фициент расширения равным утроенному коэффициенту линейного ирения, мы могли определить для указанных солей молярные объемы рдом состоянии при температуре плавления.

Для остальных солей эти молярные объемы подсчитывались в пре
ложении, что температурная зависимость коэффициентов объемного
ширения такая же, как и для перечисленных выше солей.

Для солей лития скрытые теплоты плавления, подсчитанные на ос
молярных объемов, определенных указанным способом, плохо согласу
ся с опытом. Вероятно, это обусловлено тем, что галоидные соли ли
по своим физическим свойствам выделяются из ряда галоидных со
щелочных металлов, занимая в нем особое место. Если воспользова
экспериментальными данными, приведенными в работе Лондона и У
лоде [9], то для молярного объема твердого фторида лития при темпер
ре плавления получается величина, существенно отличная от той, кото
определялась описанным выше способом. В связи с этим подсчеты прод
ны из литиевых солей только для фторида лития. Заметим, что для хло
калия величина ΔV взята из той же работы Лондона и Убеллоде. Для
счета величины ΔS_V необходимо знать отношение α/β для твердой
при температуре плавления. Если для некоторых твердых солей еще им
ся данные для определения коэффициента объемного расширения α
температуре плавления, то данных для определения коэффициентов
маемости β для твердых солей при температурах плавления мы не на
в литературе. Однако есть основания предполагать, что отношение
меняется с температурой незначительно.

Баррон [10] показал, что для металлов при повышении температур
комнатной до точки плавления отношение α/β меняется только на 5—1

В пользу слабой зависимости от температуры отношения α/β гов
также следующие соображения. Пусть отношение α/β без индекса
чает комнатной температуре, а отношение $(\alpha/\beta)_m$ соответствует темпер
ре плавления. Проведем мысленно следующий процесс. При комна
температуре подвергнем твердую соль всестороннему растяжению,
личив ее молярный объем на величину $(\Delta V')$. Здесь $\Delta V'$ —
личение молярного объема соли при ее нагреве от комнатной темпера
до точки плавления. Затем, в условиях постоянства объема нагре
моль соли до температуры плавления. Возрастание энтропии при
выразится так

$$\frac{\alpha}{\beta}(\Delta V') + \int_T^{T_m} \frac{C'_V}{T}\,dT.$$

Это же изменение энтропии мы можем подсчитать иным путем.

При постоянном объеме моль соли мы нагреваем до точки плавле
а потом увеличиваем объем соли на величину $(\Delta V + \Delta V')$. В этом сл
возрастание энтропии будет

$$\int_T^{T_m} \frac{C''_V}{T}\,dT + \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_m (\Delta V').$$

Приравнивая выражения (4) и (5), получаем

$$\frac{\alpha}{\beta}(\Delta V') + \int_T^{T_m} \frac{C'_V}{T}\,dT = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_m (\Delta V') + \int_T^{T_m} \frac{C''_V}{T}\,dT.$$

Так как для галоидных солей щелочных металлов дебаевские темпера
θ лежат около 0° С, то нагрев соли от комнатной температуры до тем
туры плавления происходит при условии $\frac{\theta}{T} < 1$. Поэтому теплоемк
C'_V и C''_V можно приблизительно считать одинаковыми и равными с
предельным классическим значениям. В этом случае оба интеграла б
равны, и мы приближенно получим $\alpha/\beta = (\alpha/\beta)_m$.

связи с изложенным мы пользовались значениями отношения α/β, ающими комнатным температурам.

пытные значения скрытых теплот плавления интересующих нас солей взяты из справочника Э. В. Брицке, А. С. Капустинского и других а значения α для комнатной температуры из таблиц Ландольта-Берн-на.

еличины сжимаемостей β для комнатной температуры были взяты из и Бриджмена [12].

оль	Т. пл., °K	$\alpha \cdot 10^6$ град.$^{-1}$	$\beta \cdot 10^{12}$, $дн^{-1}см^2$	$\frac{\Delta V}{V_{тв}}$	ΔV, $см^3$/моль	ΔS_V, кал/моль	ΔS_D, кал/моль	Теплота плавления, ккал/моль	
								расчет	опыт
	1115	0,99	1,17	0,123	1,58	3,19	1,46	5,18	6,00
	1268	0,99	2,11	0,240	4,15	4,64	2,43	8,96	7,81
	1073	1,20	4,26	0,228	7,00	4,71	2,34	7,55	7,00
	1013	1,21	5,08	0,228	8,27	4,71	2,34	7,16	6,14
	934	1,35	7,35	0,186	8,60	3,77	2,06	5,45	5,24
	1133	1,02	3,30	0,176	4,57	3,38	1,98	6,07	6,50
	1049	1,10	5,62	0,210	8,35	3,24	2,23	6,44	6,40
	1001	1,15	6,70	0,162	7,81	3,20	1,88	5,08	5,00
	955	1,25	8,53	0,136	8,10	2,84	1,66	4,29	4,10
	954	1,13	7,93	0,119	6,56	2,23	1,51	3,58	3,70

нные, приведенные в таблице, показывают, что вычисленные значения ых теплот плавления более или менее удовлетворительно согласуют-пытными значениями. Особенно хорошего совпадения здесь нельзя и ожидать из-за известной неточности исходных данных.

Выводы

Исходя из представления о жидкой соли, как о кристалле с большим и свободных узлов, подсчитаны скрытые теплоты плавления ряда дных солей щелочных металлов.

Полное изменение энтропии в процессе плавления подсчитывалось мма из изменения энтропии, связанного с увеличением объема при нии, и изменения энтропии, обусловленного нарастанием степени ядка при расплавлении соли.

Из изменения энтропии в процессе плавления были подсчитаны ые теплоты плавления, которые оказались в удовлетворительном ии с опытными данными.

альский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступила
19.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

I. Данилов и С. Я. Красницкий, Докл. АН СССР, **101**, 661, 1955;
P. Miller, and K. Lark-Horovitz, Phys. Rev., **51**, 61, 1937;
E. Wood and H. L. Ritter, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 471, 1953; **74**, 3, 1952.
.'M. Bockris, Proc. Roy. Soc. A., **241**, 44, 1957.
umi Kurosawa, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 338, 1957.
. Oriani, J. Chem. Phys., **19**, 93, 1955.
Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, 1955.
V. Johnson, P. A. Agron, M. A. Bredig, J. Amer. Chem. Soc., 2734, 1955.
ndolt-Bernstein, Phys.-chem. Tabellen, 1925—1936.
. Meller, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemis- 1927.
. Landon, A. R. Ubellohde, Trans. Faraday Soc., **52**, 647, 1956.
ron, Phil. Mag., **46**, 720, 1955.
. Брицке, А. С. Капустинский и др., Термические константы ганических веществ, 1949.
. Bridgman, The Physics of High Pressure, 1949.

ON THE LATENT HEAT OF FUSION OF SOME INORGANIC SALTS

S. V. Karpachev and *E. M. Karasik* *(Sverdlovsk)*

Summary

Regarding a liquid salt as a crystal with a large number of free knots the latent of fusion of a number of alkaline metal halides have been calculated.

The total entropy changes in the melting process have been computed as the su entropy changes connected with volume increases during melting and of the entropy ges due to increased degree of disorder of the molten salt.

From the entropy changes the latent heats of melting were calculated. These found to agree satisfactorily with the results of experiment.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXIV 1960 № 5

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА СПЛАВАХ ТЕЛЛУР-ЗОЛОТО

В. А. Кузнецов, Л. С. Загайнова, Г. И. Иванова и М. П. Клевцова

сследование электрокапиллярных явлений на многих чистых жидких плах было проведено С. В. Карпачевым и А. Г. Стромбергом [1]. Ими так же С. В. Карпачевым, В. П. Кочергиным и Е. Ф. Иорданом [2] В. Карпачевым и Э. П. Родигиной [3] изучались электрокапиллярвления на амальгамах и сплавах. В. А. Смирнов и Л. И. Антропов исследовали зависимость потенциалов нулевого заряда амальгам ия, кадмия, цинка и меди от состава амальгам. Однако соотношения у поверхностным натяжением на границе раздела сплав/электролит тенциалами нулевого заряда сплавов, с одной стороны, и составом вов, с другой, еще твердо не установлены. В работе одного из авто- 5] на примере сплавов Cd—Bi было показано, что в бинарных систе- компоненты которых резко отличаются по поверхностному натяже- изменение потенциалов нулевого заряда с составом сплавов тесно но с характером изотермы межфазного поверхностного натяжения, нно: область концентраций сплавов, где межфазное поверхностное кение сильно меняется с составом, являются вместе с тем и областью го изменения потенциалов нулевого заряда. Эта область примыкает стому поверхностно-инактивному компоненту. Напротив, в области нтраций сплавов, примыкающей к поверхностноактивному компо-, потенциалы нулевого заряда сплавов меняются с составом незна- ьно или вовсе не меняются. Расчеты показали, что смещение потен- в нулевого заряда прямо пропорционально концентрации добавлен- металла в поверхностном слое.

стоящая работа была поставлена с целью проверки указанных соот- ний. В качестве объекта исследования был выбран сплав теллур- о.

Экспериментальная часть

ыты проводились при 485°. При этой температуре можно было исследовать с содержанием золота от 0 до 45 ат. %.

я исследований использовался теллур, полученный путем двукратной возгонки уме технического теллура. Золото имело квалификацию «х. ч.». В качестве элек- а применялась расплавленная смесь хлоридов лития и калия эвтектического а. Очистка солей и методика электрокапиллярных измерений описаны в [5].

я расчетов адсорбции компонентов в поверхностном слое сплава необходимо их активности в сплаве. Нами была определена активность теллура. С этой целью зовался эффузионный метод, разработанный Кнудсеном [6], поскольку при атуре опытов теллур имеет заметную упругость пара.

Обсуждение результатов

зультаты исследования электрокапиллярных явлений приведены с. 1. Как видно из рисунка, добавка золота к теллуру приводит к по- нию межфазного поверхностного натяжения. Электрокапиллярные е располагаются одна над другой, причем расстояние между кри- по оси поверхностного натяжения остается примерно одинаковым всех потенциалах. Потенциалы максимумов электрокапиллярных х не меняются при изменении состава сплава и совпадают с потен-

циалом максимума электрокапиллярной кривой чистого теллура, ра
0,6 V, по отношению к электроду из расплавленного свинца.

Рассмотрим причины такого расположения электрокапиллярных
вых и, прежде всего, вопрос о независимости потенциала максимума эл
рокапиллярных кривых от состава сплава. В работе А. П. Фрумки
А. В. Городецкой [7] указывалось, что потенциал максимума элек
капиллярной кривой сплава $\varphi_{макс}$ м
быть выражен уравнением:

$$\varphi_{макс} = \varphi'_{макс} + (\varphi''_{макс} - \varphi'_{макс})\,\theta,$$

где $\varphi'_{макс}$ и $\varphi''_{макс}$ — потенциалы макс
мов электрокапиллярных кривых пер
и второго компонентов, а θ — степень
полнения поверхностного слоя сплава
рым компонентом.

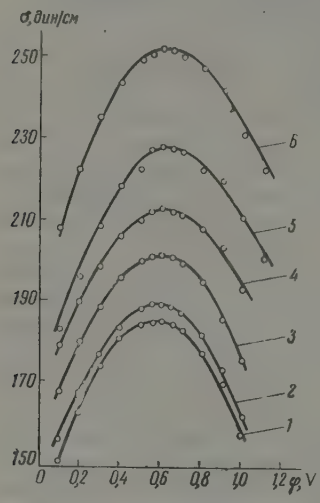


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые Te и сплавов Te-Au (ат. %): *1* — 100% Te; *2* — 95,3% Te; *3* — 88,3% Te; *4* — 79,9% Te; *5* — 68,2% Te; *6* — 56% Te

На основании (1) можно предпола
что совпадение $\varphi_{макс}$ сплавов с $\varphi_{макс}$
лура может быть обусловлено, во-пер
совпадением $\varphi_{макс}$ теллура с $\varphi_{макс}$ зо
и, во-вторых, настолько малой степ
заполнения поверхностного слоя зол
что экспериментальное определение и
нения $\varphi_{макс}$ сплавов с составом не п
ставляется возможным.

Рассмотрим оба этих предположе
Предположение о совпадении $\varphi_{макс}$
лура и $\varphi_{макс}$ золота вряд ли следует
нимать во внимание. Хотя эксперимент
ных данных о $\varphi_{макс}$ золота в литера
нет, некоторые наши исследования
основания для предположения о н
падении $\varphi_{макс}$ теллура и золота. Это подтверждается расчетами Р. М.
сенина [8], которые дали для $\varphi_{макс}$ золота величину, отличающу
примерно на 0,8V от экспериментального значения $\varphi_{макс}$ теллура. Сле
поэтому думать, что постоянство $\varphi_{макс}$ электрокапиллярных кривых с
вов обусловлено весьма малой степенью заполнения поверхностного
золотом. Исследуем это предположение подробно.

Согласно А. Н. Фрумкину [7], уравнение электрокапиллярных кр
бинарного металлического сплава (в данном случае сплава теллур-зол
может быть представлено следующим образом:

$$d\sigma = -\Gamma_{Au}\cdot d\mu_{Au} - \Gamma_{Te}d\mu_{Te} - \varepsilon d\varphi - \sum_i \Gamma_i d\mu_i,$$

где Γ_{Au}, Γ_{Te} и Γ_i — гиббсовы поверхностные концентрации Au, Te и
понентов электролита; μ_{Au}, μ_{Te} и μ_i — их химические потенциалы;
плотность заряда двойного слоя, φ — потенциал.

Поскольку состав электролита постоянный, $d\mu_i = 0$, и после
член в уравнении (2) исчезает. Для постоянного потенциала, отвечаю
максимумам электрокапиллярных кривых, член $\varepsilon d\varphi = 0$. Тогда измен
поверхностного натяжения в максимумах электрокапиллярных кр
с составом сплава будет определяться выражением:

$$d\sigma = -\Gamma_{Au}d\mu_{Au} - \Gamma_{Te}d\mu_{Te}.$$

Выбирая геометрическую поверхность раздела так, чтобы Γ_{A}
и обозначая гиббсову поверхностную концентрацию теллура при т

оре поверхности раздела $\Gamma_{Te}^{(Au)}$, получим известное уравнение Гиббса:

$$\Gamma_{Te}^{(Au)} = -\left(\frac{d\sigma}{d\mu_{Te}}\right)_{\varphi=\varphi_{макс}}. \quad (4)$$

дает возможность рассчитать $\Gamma_{Te}^{(Au)}$, соответствующие потенциалам симумов электрокапиллярных кривых. Для этих расчетов необходимо ть активности теллура в сплавах. Они, как уже указывалось выше, еделялись по упругости пара теллура. Результаты определений пред- лены на рис. 2. Найденные по уравнению Гиббса значения $\Gamma_{Te}^{(Au)}$ аваны в табл. 1. В этой же таблице пред- лены $\Gamma_{Au}^{(Te)}$, рассчитанные по уравнению:

$$\Gamma_{Au}^{(Te)} = -\Gamma_{Te}^{(Au)} \cdot \frac{N_{Au}}{N_{Te}}, \quad (5)$$

$\Gamma_{Au}^{(Te)}$ — гиббсова поверхностная концен- ция золота при таком выборе геометриче- й поверхности раздела, чтобы $\Gamma_{Te} = 0$, а и N_{Au} — мольные доли теллура и золота лаве [9]. Как следует из табл. 1, теллур рбируется в поверхностном слое положи- но, а золото — отрицательно, т. е. золото ется поверхностноинактивным по отно- ию к теллуру. Поверхностная инактивность та связана, очевидно, с тем, что золото т значительно более высокое поверхностное жение (выше 1100 *дн/см* при 1200°) [10], чем ур. Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания золота в сплаве рбция теллура растет, а адсорбция золота падает, причем для чистого ура $\Gamma_{Au}^{(Te)} = 0$, $\Gamma_{Te}^{(Au)} \neq 0$. Если первое ($\Gamma_{Au}^{(Te)} = 0$) очевидно, то второе $^{(Au)} \neq 0$) нуждается в пояснении. Как показали Гуггенгейм и Адам [9],

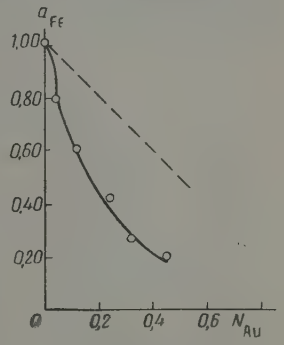


Рис. 2. Активность Te в сплавах Te-Au

Таблица 1

Адсорбция Te и Au в поверхностном слое сплава

Au в сплаве, ат. %	$\Gamma_{Te}^{(Au)} \cdot 10^{10}$ *м/см²*	$-\Gamma_{Au}^{(Te)} \cdot 10^{10}$, *м/см²*	$\Gamma_{Te}^{v} \cdot 10^{10}$, *м/см²*	$-\Gamma_{Au}^{v} \cdot 10^{10}$, *м/см²*
0,0	4,0	0,0	0,0	0,0
4,7	4,9	0,24	0,12	0,23
11,7	5,6	0,74	0,33	0,70
20,1	6,6	1,70	0,73	1,40
31,8	8,0	3,70	1,50	3,00
44,0	10,0	7,9	2,8	5,7

чная от нуля адсорбция для чистого поверхностноактивного ком- нта объясняется специфическими особенностями выбора геометричес- поверхности раздела по Гиббсу. Действительно, согласно Гиббсу, представляет собой разность чисел молей теллура не в одинаковых мах поверхностного слоя и внутри сплава, а в таких объемах поверх- ного слоя и внутри сплава, в которых содержится одинаковое число й золота. Поскольку золото поверхностноинактивно, объем поверх- ного слоя, в котором содержится некоторое число молей золота, ше объема внутри сплава, содержащего такое же число молей золота.

Ясно, что в этом большем объеме находится некоторое избыто количество теллура. Этим и объясняется то, что кривая $\Gamma_{Te}^{(Au)} = f(N$ экстраполированная к $N_{Au} = 0$, дает для $\Gamma_{Te}^{(Au)}$ не нуль, а некото положительную величину. В связи с этим истолкование расчетов адсо ции по Гиббсу в смысле выяснения физического строения гран раздела встречает большие трудности. Целесообразно поэтому пере к так называемому «варианту v», по которому Γ_i^v представляет со разность чисел молей компонента в некотором объеме, прилегаю к единице площади границы раздела, и в таком же объеме вну сплава. Обозначим поверхностные концентрации теллура и зол рассчитанные по этому варианту Γ_{Te}^v и Γ_{Au}^v соответственно. Связь ме $\Gamma_{Te}^{(Au)}$ и Γ_{Te}^v и $\Gamma_{Au}^{(Te)}$ и Γ_{Au}^v определяются соотношениями [9]

$$\Gamma_{Te}^v = \frac{\Gamma_{Te}^{(Au)}}{1 + \frac{N_{Te} v_{Te}}{N_{Au} v_{Au}}}, \qquad \Gamma_{Au}^v = \frac{\Gamma_{Au}^{(Te)}}{1 + \frac{N_{Au} v_{Au}}{N_{Te} v_{Te}}}.$$

В этих выражениях v_{Te} и v_{Au} — парциальные мольные объемы телл и золота. Результаты расчетов представлены в табл. 1 (столбцы 4 и

При расчетах вместо парциальных мольных объемов подставля значения мольных объемов теллура и золота. Некоторая неточн расчетов, возникающая благодаря этому, не имеет для рассматривае здесь вопросов существенного значения.

Зная Γ_{Te}^v и Γ_{Au}^v и пользуясь известными выражениями $\Gamma^v = (c' -$ где δ — толщина поверхностного слоя, а c' и c — поверхностная и об ная концентрации компонентов сплава, мы рассчитали c'_{Te} и c'_{Au}. этих расчетах толщина поверхностного слоя δ принята равной 2, что соответствует диаметру атома теллура [11]. Значение $\delta = 2{,}7$ Å вз нами из следующих соображений. Из величины Γ_{Au}^v можно приме оценить δ, если предположить, что $c'_{Au} = 0$, так как золото является пове ностноинактивным. Такой расчет дает для δ величину около 1 — 1,2 Это значит, что поверхностный слой, полностью свободный от зол тоньше мономолекулярного, следовательно, в мономолекулярном пове ностном слое должно находиться некоторое число атомов зол Учитывая эти соображения, а также и то, что теллур является пове ностноактивным, мы и приняли для δ указанную выше величину. Зн ния c'_{Te} и c'_{Au} приведены в табл. 2 (столбцы 2, 3).

Таблица 2

Поверхностная концентрация теллура и золота и степень заполнения поверхностного слоя

Au в сплаве, ат. %	c'_{Te}, $\frac{моль}{см^3}$	c'_{Au}, $\frac{моль}{см^3}$	θ_{Te}	θ_{Au}
0,0	—	—	1,00	0,00
4,7	0,0445	0,0014	0,99	0,01
11,7	0,0437	0,00306	0,97	0,03
20,1	0,0429	0,0049	0,96	0,05
31,8	0,0423	0,0060	0,95	0,06
44,0	0,0430	0,0047	0,96	0,05

Из величин c'_{Te} и c'_{Au} можно найти степень заполнения моном кулярного поверхностного слоя теллуром θ_{Te} и золотом θ_{Au}. Дейс тельно, $c'A\delta$ дает весовое содержание компонента в поверхностном с площадью 1 $см^2$ и толщиной δ. Объем компонента будет равен $c'A$

щадь, им занимаемая — $c'A\delta/d\delta$. Поскольку расчет этот сделан для ади 1 $см^2$, то величина $c'A/d$ численно равна доле поверхности, ой данным компонентом. (В этих выражениях A — атомный вес онента, d — его плотность.) Следовательно, $\theta_{Te} = c'_{Te}A_{Te}/d_{Te}$, а $c'_{Au}A_{Au}/d_{Au}$. Значения θ_{Te} и θ_{Au} приведены в табл. 2 (столбцы 4 и 5). ак видно из таблицы, заполнение поверхностного слоя золотом а незначительно — оно не превышает 5%, а это означает, что даже разности потенциалов максимумов электрокапиллярных кривых ра и золота около 0,8 V сдвиг $\varphi_{макс}$ сплавов будет составлять $\approx 0{,}04$ V, что находится в пределах точности подобных измерений *. ким образом, постоянство $\varphi_{макс}$ электрокапиллярных кривых сплавов связано с тем, что золото, являясь сильно поверхностно-инактивным ношению к теллуру, заполняет поверхностный слой лишь в весьма степени.

предположении постоянства $\varphi_{макс}$ примерно одинаковое расстояние электрокапиллярными кривыми по оси поверхностного натяжения объяснить, если воспользоваться соотношением А. Н. Фрумкина [7]:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mu_{Au}}\right)_{\varphi} = \left(\frac{\partial \Gamma_{Au}}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{Au}}. \tag{7}$$

яя $\varepsilon = C(\varphi - \varphi_{макс})$, где C — емкость двойного слоя, и считая, что зависит от состава, а $\varphi_{макс} = \text{const}$, получим

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{Au}}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{Au}} = 0, \tag{8}$$

ак, очевидно, левая часть равенства $C(\partial\varphi/\partial\mu_{Au})_{\varphi} = 0$.

(8) следует, что Γ_{Au} не зависит от потенциала, но Γ_{Au} определяизменением поверхностного натяжения. Следовательно, и последе должно зависеть от потенциала, т. е. электрокапиллярные кривые ы располагаться так, что расстояния между ними по оси поверхого натяжения должны быть одинаковыми при всех потенциалах.

заключение выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумза неизменное внимание к работе и замечания при ее обсуждении.

Выводы

Изучены электрокапиллярные явления на сплавах Te – Au в обконцентраций золота от 0 до 44 ат.%. Определены активности а в сплавах.

Показано, что потенциалы максимумов электрокапиллярных криплавов совпадают с потенциалом максимума электрокапиллярной і чистого теллура. Рассчитаны адсорбции Te и Au в поверхностном степень заполнения ими поверхностного слоя. Совпадение потенв максимумов электрокапиллярных кривых сплавов с потенциалом мума электрокапиллярной кривой теллура объясняется весьма степенью заполнения поверхностного слоя золотом.

Расположение электрокапиллярных кривых истолковано на основе теории электрокапиллярных явлений, разработанной А. Н. Фрумки-

Уральский государственный
верситет им. А. М. Горького
Свердловск

Поступила
21.VII.1958

следует, конечно, учитывать несколько приближенный характер таких расче как они не учитывают возможное изменение плотности компонентов сплава. переходе в поверхностный слой.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Карпачев и А. Г. Стромберг, Ж. физ. химии, **10**, 739, 13 1831, 1939; **18**, 47, 1944.
2. С. В. Карпачев, В. П. Кочергин, Е. Ф. Иордан, Ж. физ. **22**, 521, 1948.
3. С. В. Карпачев, Э. Н. Родигина, Ж. физ. химии, **23**, 953,
4. В. А. Смирнов и Л. И. Антропов, Тр. Новочеркас. полит. 48, 63, 69, 1956.
5. В. А. Кузнецов, Т. Д. Дьякова, В. П. Мальцева, Ж., фи мии, 33, 1551, 1959.
6. M. Knudsen, Ann. Physik, **29**, 179, 1909.
7. А. Фрумкин и А. Городецкая, Z. phys. Chem., A, **136**, 451, 19
8. Р. М. Васенин, Ж. физ. химии, **27**, 878, 1953.
9. E. A. Guggenheim and N. K. Adam, Proc. Roy. Soc,. A, **139**, 218
10. W. Krause and F. Sauerwald, Z. anorgan. Chem., **181**, 353,
11. Б. В. Некрасов, Курс общей химии. Госхимиздат, М.—Л., 1952, с

AN INVESTIGATION OF ELECTROCAPILLARY PHENOMENA IN TELLURIUM-GOLD ALLOYS

V. A. Kuznetsov, L. S. Zagainova, G. P. Ivanova* and *M. P. Klevtsova *(Sverdlovsk)*

Summary

Electrocapillary phenomena in Te—Au alloys for gold concentrations of 0 to 44% been investigated. The activities of tellurium in the alloys have been determined.

It has been shown that the potentials of the electrocapillary curve maxima alloys coincide with those for pure tellurium. The adsorption of Te and Au in the layer and the extent of their coverage of the alloy surface have been calculated. Th cidence of the alloy and tellurium maxima is due to the very low degree of coverag alloy surface by gold.

The positions of the electrocapillary curves have been interpreted on the basis of kin's theory of electrocapillary phenomena.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXIV 1960 № 5

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОЗОНАТОРОВ

VII. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОЗОНА НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЗОНАТОРОВ

Ю. М. Емельянов и Ю. В. Филиппов

ранее опубликованных статьях [1, 2] были выведены уравнения, по-
ющие вычислять вольтамперную и активную мощности озонаторов
к электрическим характеристикам. При этом отмечалось, что электри-
ие характеристики озонаторов зависят от состава и свойств газа, на-
щегося в озонаторе. Особое влияние на вольтамперные характеристи-
зонаторов оказывает сама реакция образования озона, приводящая
менению состава газа. Образование озона происходит во всех случаях
трического разряда в газах, содержащих кислород, и в свою очередь
сит от параметров разряда, что приводит к большим трудностям изу-
н разряда в этом случае.

аким образом, связь и влияние друг на друга электрических и хими-
их процессов, одновременно происходящих в данном случае в разряде,
ют сложную картину переплетения различных по свойствам парамет-
определяющих работу озонатора. Не случайно поэтому, что литера-
относящаяся к этому вопросу, затрагивает лишь качественную сто-
этих процессов, совершенно не давая их количественной и теорети-
й интерпретации.

ак, Эрлвайн и Беккер [3] заметили, что электрические характеристики озонатора
т от состава находящегося в нем газа и даже предложили использовать озона-
качестве прибора для анализа газа. Позднее Беккер и Розенбек [4] более подроб-
смотрели этот вопрос, однако они не пришли к определенным выводам, отметив
о воспроизводимость результатов из-за происходящих, по их мнению, процес-
сорбции газов на поверхности электродов озонатора. Брине [5] осциллографиче-
летодом исследовал влияние состава находящегося в озонаторе газа на электри-
характеристики озонатора, и, в частности, указал, что повышение концентра-
она вызывает уменьшение силы тока, текущего через озонатор. В своих послед-
аботах Брине [6] приводит некоторые количественные данные по зависимости
ческого напряжения» от концентрации озона, однако приводимые автором дан-
позволяют сделать однозначных выводов, так как автор варьирует одновре-
различные параметры и не приводит необходимых данных для теоретической
тки полученных им экспериментальных результатов.

целью выяснения характера влияния концентрации образующегося
на вольтамперные характеристики и мощность озонатора нами
проведено специальное исследование, некоторые результаты кото-
приводятся в настоящей статье.

Экспериментальная часть

следование влияния концентрации озона, получающегося в озонаторе,
льтамперные характеристики озонаторов проводилось нами на уста-
, описанной ранее [1], при этом был использован озонатор с величи-
разрядного промежутка 4,2 *мм*, параметры которого приведены в той
атье. Частота тока, питающего озонатор, составляла 1350 *гц*, тем-
ура газа, поступающего в озонатор, равнялась 20°C и давление газа
новке было равно 775 *мм* рт. ст. Были получены статические вольт.

амперные характеристики при различных скоростях протока кислор 3, 10 и 30 *л/час*, с одновременным определением концентрации полу щегося озона и мощности разряда. Мощность разряда определялась калориметрическим методом, описанным ранее [2], так и осциллогр ческим методом по осциллограммам динамических характеристик заря напряжение, площадь которых пропорциональна активной мощн (см., например, [7]).

Концентрация озона определялась путем йодометрического ана пробы газа, методика которого описана во многих руководствах по г вому количественному анализу. В табл. 1—3 приведены соответствую

Таблица

Скорость протока кислорода через озонатор 3 *л/час*

Напряж., $kV_{эфф}$	Сила тока, mA		Мощн. экспер., W	Конц. O_3, объемн. %	$V_г$, V	$C_{эфф}$	α	Мо раз
	экспер.	рассч.						
5,0	1,35	1,35	—	—	—	—	—	-
6,0	1,67	1,67	—	—	—	—	—	-
7,0	2,00	2,00	—	—	—	—	—	-
8,0	2,30	2,30	—	—	—	—	—	-
8,5	2,90	—	—	—	—	—	—	-
9,0	3,7	3,6	18	6,10	8800	170	0,236	
9,5	7,3	7,1	43	6,34	8900	290	0,450	
10,0	13,5	13,0	95	6,28	8900	460	0,751	1
10,5	20,2	20,2	139	5,40	8400	580	0,965	1
11,0	24,7	24,8	162	4,33	7900	600	1,00	1
11,5	28,3	—	—	—	—	—	—	-

Таблица

Скорость протока кислорода через озонатор 10 *л/час*

Напряж., $kV_{эфф}$	Сила тока, mA		Мощн. экспер., W	Конц. O_3, объемн. %	$V_г$, V	$C_{эфф}$	α	Мо раз
	экспер.,	рассч.						
5,0	1,35	1,35	—	—	—	—	—	-
6,0	1,67	1,67	—	—	—	—	—	-
7,0	2,00	2,00	—	—	—	—	—	-
8,0	2,30	2,30	—	—	—	—	—	-
8,5	3,15	3,15	4,1	2,65	7200	120	0,148	
9,0	4,15	4,4	16	4,20	7900	170	0,236	
9,5	7,8	7,1	31	5,15	8400	260	0,396	
10,0	14,8	14,5	108	6,01	8800	500	0,822	1
10,5	20,3	20,0	149	5,05	8400	570	0,948	1
11,0	24,7	24,7	187	4,02	7800	590	0,982	1
11,5	28,4	27,8	203	3,63	7700	600	1,000	1

Таблиц

Скорость протока кислорода через озонатор 30 *л/час*

Напряж., $kV_{эфф}$	Сила тока, mA		Мощн. экспер., W	Конц. O_3, объемн. %	$V_г$, V	$C_{эфф}$	α	М ра
	экспер.	рассч.						
5,0	1,35	1,35	—	—	—	—	—	
6,0	1,67	1,67	—	—	—	—	—	
7,0	2,00	2,00	—	—	—	—	—	
8,0	2,30	2,30	—	—	—	—	—	
8,5	3,8	3,7	14,3	2,51	7150	140	0,183	
9,0	6,0	5,9	34	4,22	8000	230	0,343	
9,5	10,3	10,4	75	5,55	8500	390	0,627	
10,0	15,1	14,9	118	5,60	8600	500	0,822	
10,5	20,5	20,8	152	4,58	8100	570	0,947	
11,0	24,8	25,0	18[illegible]	3,70	7700	590	0,982	
11,5	27,6	27,6	198	3,46	7600	590	0,982	

1. Фотографии осциллограмм динамических характеристик заряд—напряжение: напряжение на озонаторе 8,5 kV; *б* — напряжение на озонаторе 9,0 kV; *в* — на-ение на озонаторе 9,5 kV; *г* — напряжение на озонаторе 10,5 kV; *д*—напряжение на озонаторе 11,0 kV; *е* — напряжение на озонаторе 11,5 kV

ические вольтамперные характеристики, значения мощности разряда различных напряжениях, концентрация получающегося озона и на-кения горения разряда. Напряжение горения разряда определялось динамических характеристик озонатора заряд — напряжение [8]. ля таких характеристик, полученных при скорости протока кислорода л/час, приведена на рис. 1 (*а* — *е*).

Обсуждение результатов

Из таблиц видно, что изменение напряжения горения разряда происхо-симбатно изменению концентрации озона, получающегося в озонаторе, енно, по мере увеличения концентрации озона напряжение горения ет. На рис. 2 изображен график зависимости напряжения горения

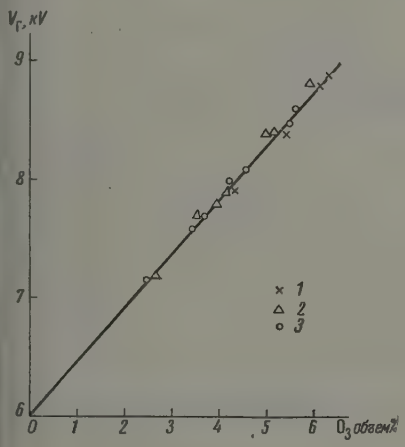


Рис. 2

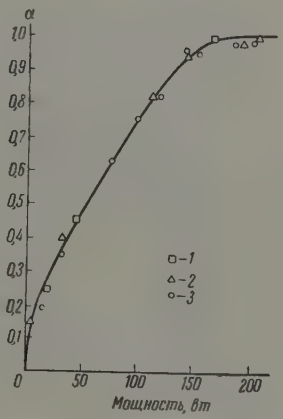


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость напряжения горения разряда от концентрации озона: *1*—3 *л/час*; *2*—10 *л/час*; *3*—30 *л/час*

Рис. 3. Зависимость *α* от мощности: *1*—3 *л/час*; *2*—10 *л/час*; *3*—30 *л/час*

яда от концентраций озона в озонаторе при скоростях протока кисло-3, 10 и 30 *л/час*. Из графика видно, что наблюдается линейная зависи-ь между напряжением горения разряда и концентрацией озона, кото-может быть описана уравнением:

$$V_г = 6000 + 460\,x, \qquad (1)$$

$V_г$ — напряжение горения разряда в вольтах; x — концентрация озона ьемных процентах.

з осциллограмм, приведенных на рис. 1 (*а* — *е*), можно заметить, аклон боковых сторон параллелограммов по мере увеличения напря-я становится все больше. Этот факт может быть объяснен следующим зом. Согласно электрической теории озонаторов [8] наклон боковых он параллелограммов определяется емкостью диэлектрических барье-озонатора. При этом предполагалось, что разряд равномерно распро-ен по всей поверхности электродов озонатора. Изменение же накло-ри изменении электрического режима работы озонатора свидетель-т о том, что для каждого режима работы озонатора существует как бы ективная емкость» барьеров озонатора.

зменение этой эффективной емкости может быть объяснено постепен-распространением разряда по всей поверхности электродов озонатора

по мере увеличения мощности разряда. Эффективная емкость озона при горящем разряде в этом случае не будет равна емкости барьеров а будет складываться из емкости барьеров соответствующей части пов ности электродов, занятой разрядом, и общей емкости озонатора С приходящейся на долю поверхности электродов, на которой разряд от ствует. В таком случае эффективная емкость $C_{эфф}$ может быть выраж через емкости $C_б$ и $C_{общ}$ следующим образом:

$$C_{эфф} = \alpha C_б + (1 - \alpha) C_{общ},$$

где α — доля поверхности электродов озонатора, занятая разрядом. ч ловые значения C и $C_{общ}$ приведены нами ранее [1] и равны соответств

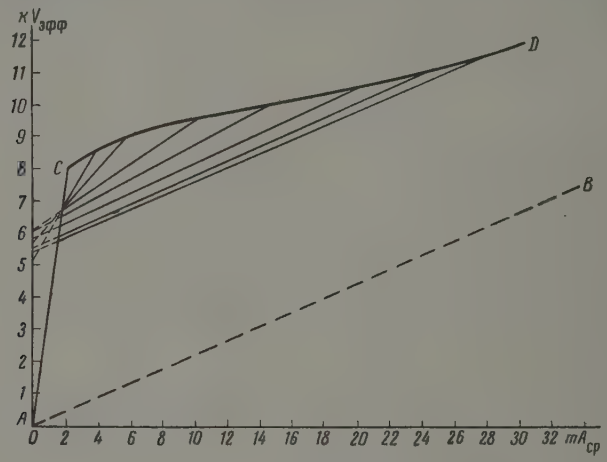


Рис. 4. Вольтамперные характеристики озонатора с разрядным промежутком 4,2 *мм*

600 и 37 pF. Значения эффективной емкости $C_{эфф}$ для различных напря ний, определенные из наклона боковых сторон параллелограммов, ведены в табл. 1—3.

Из этих данных, согласно уравнению (2), можно рассчитать значе α для каждого режима работы озонатора по следующему уравнению:

$$\alpha = \frac{C_{эфф} - C_{общ}}{C_б - C_{общ}}.$$

Эти значения α приведены в столбце 8 табл. 1—3. Изменение α в зав мости от мощности, приведенное на рис. 3, показывает, что заполнени верхности электродов озонатора разрядом происходит примерно про ционально мощности разряда. Отступления от линейной зависимости всей вероятности, связаны с неравномерностью разрядного промеж озонатора.

Полученные значения эффективной емкости и напряжения гор разряда позволяют рассчитать по соответствующим уравнениям, пр денным ранее [2, 9], среднее значение силы тока и активную мощн разряда. Результаты расчетов приведены в табл. 1—3. Как видно, со сие между экспериментальными и рассчитанными значениями силы и мощности вполне удовлетворительное.

Вышеупомянутые изменения эффективной емкости и напряжения н ния разряда, в зависимости от активной мощности и от концентрации оз могут являться одной из причин того, что вольтамперные характерис

тора не проходят параллельно вольтамперной характеристике ров озонаторов (прямая *AB* на рис. 4).

а рис. 4 сплошной линией *АСД* изображена вольтамперная характе- ка озонатора при скорости протока кислорода 30 *л/час*. Каждая характеристики является в то же самое время точкой на некоторой вительной вольтамперной характеристике, отвечающей данному му разряда. Эти характеристики приведены на рис. 4 в виде пунктир- рямых, их наклон и отрезки, отсекаемые ими на оси ординат, опре- ются эффективной емкостью и напряжением горения разряда, ко- соответствуют данному режиму работы озонатора. Эти характерис- описывают действительное изменение силы тока в зависимости от жения для данного режима работы озонатора.

Выводы

При помощи осциллографического метода изучено влияние процес- разования озона на вольтамперные характеристики озонаторов.

Найдено, что напряжение горения разряда в озонаторах возрастает величении концентрации озона, причем эта зависимость имеет ли- ий характер.

Показано, что эффективная емкость барьеров озонаторов, находи- из динамических характеристик заряд — напряжение, зависит от жения на зажимах озонатора, что может быть объяснено постепен- распространением разряда по поверхности электродов. Этим также быть объяснено искажение статических вольтамперных характерис- зонаторов.

Учет зависимости напряжения горения разряда от концентрации и изменения эффективной емкости барьеров озонатора позволяет аточной степенью точности рассчитать активную мощность озонатора.

Московский государственный
верситет им. М. В. Ломоносова

Поступила
21.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, 31, 896, 1957.
М. Емельянов, Ю. В. Филиппов, Ж. физ. химии, 33, 1042, 1959.
Erlwein, H. Becker, Wiss. Verof. d Simens Konzern, 1, 69, 1920.
Becker, Rosenbeck. Wiss. Verof. d. Simens Konzern, 2, 456, 1922.
Spreter, E. Briner, Helv. chim. acta, 32, 2524, 1949.
Kovaliv, E. Briner, Helv. chim. acta, 36, 275, 1953; 36, 409, 1953.
А. Черданцев, Теория переменных токов, 1932.
М. Емельянов, Ю. В. Филиппов, Ж. физ. химии, 31, 1628, 1957.
В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, 32, 2817, 1958.

ELECTRICAL THEORY OF OZONIZERS

VII. THE EFFECT OF THE FORMATION OF OZONE ON THE VOLTAMPERE CHARACTERISTICS OF OZONIZERS

Yu. M. Emelyanov and *Yu. V. Filippov* (*Moscow*)

Summary

e effect of the formation of ozone in ozonizers on their voltampere characteristics n investigated oscillographically. The burning potential of the discharge in ozoni- reases linearly with increase in concentration of the ozone. With increasing voltage e also takes place in the effective capacitance of the ozonizer barriers found e aid of the dynamic charge - voltage characteristics.

change in the effective capacitance of the ozonizer barriers may be explained by ual spread of the charge over the surface of the ozonizer electrodes, which also leads tion of the static voltampere characteristics.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ЭНТРОПИЯ, ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЩАВЕЛЕВОКИСЛОГО СВИНЦА

А. Ф. Капустинский, И. И. Стрелков, В. Е. Ганенко, А. В. Алапина, М. С. Стаханова и Н. М. Селиванова

Щавелевокислые соли нередко встречаются в практике. Оксалат-и один из простейших органических анионов, представляющий сочет двух карбоксильных групп, обладает рядом термохимических особ стей. В то время как карбонаты являются кристаллами обратимо и р весно диссоциирующими при нагревании в широком диапазоне темпер щавелевокислые соли такой способностью не обладают и при нагрев распадаются необратимо. Поэтому естественно, что исследование класса соединений с позиций термодинамики химического сродств может быть проведено путем изучения равновесий и требует определ энтропий и теплот реакций.

Теплоемкость и энтропия щавелевокислого сви Образец для исследования теплоемкостей щавелевокислого свинца представлял мелкокристаллический порошок с линейными размерами кристалликов по 0,1 *мм*. При анализе образца примеси металлов не были обнаружены, а последу перевод свинца в сернокислое соединение показал, что в образце содержится 9 щавелевокислого свинца.

Для измерения теплоемкостей применялся адиабатический калориметр, которого представлена на рис. 1. Исследуемая соль в количестве 99,99 *г* заш стеклянную ампулу *1*, конструкция которой заимствована из работы О. Н. Тра ковой и Л. В. Шубникова [1]. Находящийся в ампуле платиновый термометр сопр ления откалиброван путем сравнения с показаниями платинового термометра принадлежащего Физико-техническому институту АН УССР, при температурах кого азота, твердой углекислоты, тающего льда и кипящей воды*. Его сопротив при температуре тающего льда $R_0 = 20{,}365\ \Omega$. Так как платина, взятая для из ления термометра сопротивления, была не очень чистой ($R_{100}/R_0 = 1{,}3676$), т определении температур нельзя было воспользоваться существующими для этой таблицами, а пришлось обратиться к более грубому методу графической инте ции, который позволяет получить значения температур с точностью не более Сопротивление термометра измеряется при помощи компенсационной схемы, оп которой дано в работе по исследованию теплоемкости янтарнокислого натри В этой же работе описано, каким образом осуществляется измерение тепла, сообщ ампуле.

Для обеспечения в калориметре адиабатичности служит система из тепловых мов *2* и *3*. Экран *2* выполнен из листовой меди толщиной 0,3 *мм*. На его цилин ской поверхности намотаны электрические нагреватели, позволяющие поддер цовольно точно ($\pm 0{,}3°$) равенство температур стенок экрана и ампулы. Контр разностью температур между стенками экрана и ампулы осуществляется при п дифференциальных медно-константановых термопар, изготовленных из пров диаметром 0,05 *мм* и помещенных в трех различных местах ампулы.

Экран *3*, изготовленный из меди толщиной 3 *мм*, играет вспомогательную Когда оболочка калориметра, охлаждаемая снаружи жидким кислородом или а сильно отличается по температуре от ампулы, т. е. когда ампула значительно грета», экран *3* нагревается при помощи намотанных на нем для этой цели нагр

---

* Изготовление ампулы с термометром сопротивления и нагревателем, а получение реперных точек при калибровке термометра выполнено сотрудником ко-технического института АН УССР А. И. Судовцевым.

температуры, лишь немного ниже температуры ампулы. Теперь при небольшом ии температур экрана *3* и ампулы достаточно совсем небольших мощностей, емых в нагреватели экрана *2*, чтобы он достиг температуры, мало отличающейся пературы ампулы. Таким образом оказывается о легче поддерживать равенство температур меж- улой и экраном *2*.

обы блокировать теплообмен через проводники, е от термометра сопротивления и нагревателя к щим их электрическим схемам, на экране *3* имеет- ушка *4*, на которую эти проводники намотаны олько слоев. Соприкасаясь со стенками катушки, ники передают экрану тепло, поступающее из- сами принимают температуру экрана. Далее, проводники приняли температуру экрана *2*, их ют (несколько витков) на его цилиндрическую , а затем уже припаивают к выводам ампулы.

стема экранов и ампула заключены в рубашку товленную из листовой стали, внутри которой мощи форвакуумного насоса ВН-46-1 и диффу- го насоса ММ-40, присоединенных через тонко- ю нейзильберовую трубку *6*, создается вакуум а 10^{-6} *мм* рт. ст. Контроль за состоянием вакуу- ществляется при помощи манометра Мак-Леода. случае, когда нужно извлечь ампулу из калори- нетрудно снять рубашку, разъединив фланцы *7* затем удалить экран *3* и нижнюю половину экра- Так как при низких температурах невозможно зовать обычные уплотняющие материалы, то ва- е уплотнение между фланцами обеспечивалось применения одного фланца *8* с конической мед- точкой, которая при натяжении болтов сминает- льным кольцевым выступом фланца *7*. Такое уп- ие, примененное для низкотемпературных кало- ов Милларом [3], оказалось более надежным в и более удобным при замене исследуемого ве- в калориметре, чем пропаянные швы.

сь калориметр погружен в охлаждающую среду, й, в зависимости от исследуемой области темпе- является жидкий азот, жидкий кислород, смесь вого спирта и твердой углекислоты, а также льда и поваренной соли. При работе с жидкими одом и азотом используется стеклянный дьюа- й сосуд *10*, внутренний размер которого доста- для того, чтобы поместить в него калориметр.

ласть исследований была расширена в сторону низких температур путем снижения давления верхностью жидкого азота. Медная капка *9* с ками для откачки паров азота и для доливки о азота, соединенная резиновым манжетом с дью- им сосудом, образует откачиваемую камеру. В амере удавалось достичь вакуума порядка 90 *мм* и таким образом понизить точку кипения жид- ота до 63° K. Чтобы следить за изменением коли- охлаждающей жидкости, особенно быстро меня- при откачке азота, в дьюаровском сосуде сде- росветы в посеребренных стенках.

ежде чем приступить к измерениям, необходи- адить ампулу и систему экранов. При этом для о теплообмена калориметр заполняется водоро- сле достижения предельно низкой температуры нной охлаждающей жидкости, которая опреде- по показаниям термометра сопротивления, водо- калориметра откачивается до получения высо- кууума и тем самым создается тепловая изоля- круг ампулы и между экранами. В адиабатических условиях теплоем- определяется как отношение количества тепла, сообщенного ампуле, к изме- температуры, вызванному этим количеством тепла. Точность измерения тепло- й в описанном выше калориметре составляет в среднем около 0,5%.

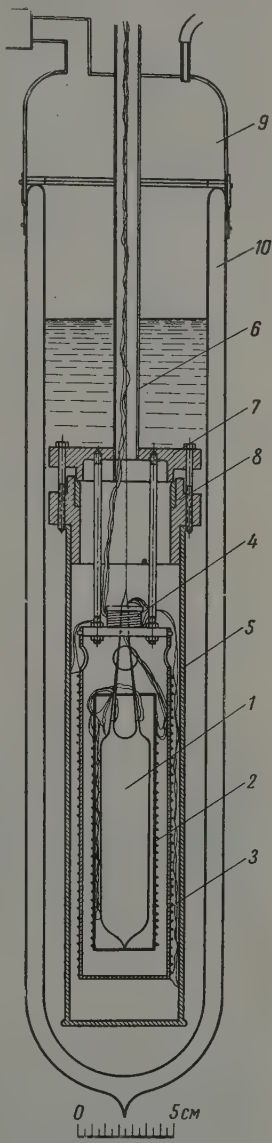


Рис. 1

зультаты исследования температурной зависимости теплоемкости евокислого свинца представлены в виде следующей таблицы иментальных точек (табл. 1).

Таблица 1

T	ΔT	C_p	T	ΔT	C_p
65,92	5,11	10,52	197,90	2,88	23,44
75,43	4,15	12,25	198,44	3,39	22,24
79,45	3,89	12,99	201,76	3,25	23,03
83,34	9,53	13,33	208,43	5,98	22,82
83,60	4,42	13,34	212,98	3,33	24,12
89,71	3,20	13,81	216,32	3,33	24,05
94,25	5,87	14,42	219,96	3,95	23,01
95,97	5,16	14,72	224,08	4,29	24,30
96,18	11,27	14,59	228,34	4,24	24,06
100,45	3,80	15,03	232,60	4,27	24,21
105,84	6,98	15,58	237,86	6,25	24,42
109,58	6,21	16,08	243,53	5,10	24,14
111,52	4,39	16,36	247,79	3,42	24,43
115,82	4,22	16,73	251,44	3,88	24,00
124,46	4,97	17,57	257,93	1,83	23,00
125,19	14,52	17,17	259,72	1,74	24,66
129,76	5,64	18,07	260,73	1,94	24,08
136,36	7,57	18,42	263,24	3,10	24,97
142,34	4,38	18,59	265,16	3,19	24,25
148,10	7,12	19,37	266,63	3,68	24,23
153,21	3,10	20,25	267,77	2,02	24,35
156,80	4,07	20,50	269,65	1,74	24,66
160,93	4,20	20,69	271,27	1,49	24,83
168,89	4,66	21,35	271,32	5,71	24,72
170,62	5,74	20,97	276,96	5,58	24,73
172,72	3,00	21,79	283,33	7,15	24,34
175,64	4,29	21,35	289,97	6,13	24,59
176,09	3,74	21,77	290,92	3,45	24,57
179,77	3,63	22,16	291,31	2,60	24,96
183,00	2,83	22,51	293,59	4,22	24,01
187,53	3,81	21,72	297,25	3,10	25,18
191,33	3,79	21,93	299,37	3,89	24,54
194,98	3,53	22,09	300,34	3,08	25,20

В табл. 1 наряду со значениями молярной теплоемкости щавелев лого свинца при постоянном давлении C_p приведены интервалы темпе ры ΔT, показывающие, каково было нагревание при сообщении а соответствующего количества тепла. Указанные в табл. 1 значения т емкости являются средними для соответствующих интервалов. Экс ментальные данные представлены также графически в виде крив рис. 2. Аналитически результаты могут быть представлены в виде л ной комбинации функций Дебая и Эйнштейна:

$$C_p = 2D\left(\frac{175}{T}\right) + E\left(\frac{255}{T}\right) + 2E\left(\frac{608}{T}\right).$$

Эта функция совпадает с экспериментальными данными с точност 1,5%. Экстраполированная часть температурной зависимости теплое ти изображена на рис. 2 пунктирной линией.

Энтропия при стандартной температуре определялась методом и ческого интегрирования и имеет соответственно величину:
для области экстраполированных значений теплоемкости $s_{0-66°K} = 6,$ э. ед; для области измеренных значений теплоемкости $s_{96-298°K}$ $\pm 0,3$ э.ед.:

при стандартной температуре $s_{298°K} = 34,9 \pm 1,6$ э. ед.

Теплота образования щавелевокислого с ц а. При определении теплоты образования кристаллического щаве кислого свинца Россини и другие [4] использовали в своих расчетах т ту, выделяющуюся при смешении растворов азотнокислого свинца и

кислого калия, измеренную Бертло [5]. Недавно А. Ф. Капустинский Я. Самойлов [6] показали, что при определении теплот образования левокислых соединений элементов второй группы системы Менделее- ртло допускал серьезные ошибки. Эти ошибки могли быть вследствие жной адсорбции щавелевокислым свинцом щавелевокислого калия створа, несмотря на то что, вероятно, нельзя было ожидать гидрата- образующегося осадка. Могли быть также допущены ошибки вслед- того, что теплоемкость исследуемого раствора принималась равной емкости чистой воды. К тому же Бертло проводил измерения не при

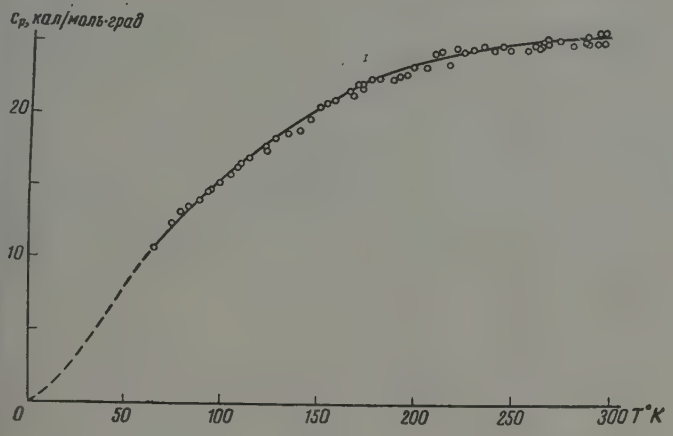


Рис. 2

ртной температуре (25° С), а при 15 и 18° С. Поскольку трудно оце- размеры погрешностей, связанных с указанными выше обстоятель- , оказалось необходимым произвести новое, более точное определе- плоты образования щавелевокислого свинца.

я расчета теплоты образования щавелевокислого свинца экспери- ьно определялась его теплота осаждения при взаимодействии вод- ствоpов азотнокислого свинца и щавелевой кислоты согласно реак-

$$Pb(NO_3)_2 \cdot aq + H_2C_2O_3 \cdot aq = PbC_2O_4(\text{крист}) + 2HNO_3 \cdot aq. \qquad (2)$$

зование щавелевой кислоты вместо ее солей уменьшало эффект ции, знание же концентрации реагентов позволило учитывать эф- азбавления.

еделение теплоты осаждения производилось при помощи описанного ранее етра с изотермической оболочкой [7—9]. Температура оболочки поддержива- ±0,01° С. В калориметрическом стакане помещалось 300 *мл* водного раствора ой кислоты марки «х. ч.»; водный раствор нитрата свинца марки «х. ч.» нахо- пробирке с раздутым легко разбивающимся шариком на конце, который можно здавить о дно калориметрического стакана. Опыты проводились при быстром ивании жидкости пропеллерной мешалкой. Поправка на радиацию вносилась, чно, по формуле Реньо — Пфаундлера — Усова. Величина ее колебалась в х от 0,5 до 4,0%. Подъем температуры в калориметре составлял 0,5—0,8° С.

ученное значение теплоты осаждения щавелевокислого свинца при результате усреднения данных пяти калориметрических опытов тавляет 10,82±0,5 *ккал/моль*.

лота образования кристаллического щавелевокислого свинца из тов в стандартных условиях рассчитывается с использованием всех нных данных по термохимии ингредиентов, принимающих участие

в данной химической реакции. Эти данные берутся в основном из св
Россини [4].

Так как в калориметрическом стакане помещалось 300 *мл* водного
твора щавелевой кислоты концентрации 0,09 *M*, т. е. на 1 моль H-
приходилось 550 молей воды, то в соответствии с этим — ΔH
= 195±0,06 *ккал/моль*. В ампуле находился водный раствор нитрата
ца концентрации 1,5*M*, т. е. на 1 моль $Pb(NO_3)_2$ приходилось 40 м
воды. Теплота растворения с образованием раствора такой же конце
ции равна — 5,11 *ккал/моль*, теплота же образования кристалличе
азотнокислого свинца — 107,35 *ккал/моль*; тогда теплота образования
соли в 1,5*M* раствора ΔH = 102,24 *ккал/моль*. Однако после вскр
ампулы солевой раствор разбавлялся калориметрической жидке
до 0,09 *M*. Теплота разведения от 1,5 до 0,09*M* составляет 3,7 *ккал*
а потому для теплоты образования раствора нитрата свинца (0,09*M*
получаем ΔH_{298} = — 98,54 *ккал/моль*.

Согласно стехиометрическому уравнению реакции на каждый
затраченной щавелевой кислоты появляются два моля азотной кис
поэтому молярная концентрация азотной кислоты должна быть пр
равной 0,09 × 2 = 0,18*M*, или же приблизительно 1 : 300 H_2O (то
305,5). Теплота образования такой азотной кислоты ΔH
= — 49,26 *ккал/моль*.

Теплота образования щавелевокислого свинца из элементов получ
суммированием по закону Гесса:

$$H_{2\,газ} + 2C_{графит} + 2O_{2\,газ} = H_2C_2O_4 \cdot aq + 195{,}40$$
$$Pb_{крист} + N_{2\,газ} + 3O_{2\,газ} = Pb(NO_3)_2 \cdot aq + 98{,}54$$
$$2HNO_3 \cdot aq = H_{2\,газ} + N_{2\,газ} + 3O_{2\,газ} - 98{,}52$$
$$Pb(NO_3)_2 \cdot aq + H_2C_2O_4 \cdot aq = PbC_2O_{4\,крист} + 2HNO_3 \cdot aq + 10{,}82,$$
$$Pb_{крист} + 2C_{графит} + 2O_{2\,газ} = PbC_2O_{4\,крист} + 206{,}24$$

т. е. ΔH_{298} = —206,20 ± 0,5 (±0,25%) *ккал/моль*, в то время как пр
данные Бертло, полученные им без соблюдения необходимых требо
современной калориметрии, в пересчете на новые значения всех во
гательных величин дают ΔH_{298} = — 205,1 *ккал/моль*.

Свободная энергия щавелевокислого сви
Для того чтобы определить энтропию одного из ионов соли в водном
творе, зная теплоту осаждения этой соли, надо знать свободную эн
образования щавелевокислого свинца из его водных ионов

$$\Delta F = -RT \ln L_p,$$

где L_p — произведение растворимости PbC_2O_4.

Данные для определения свободной энергии образования щав
кислого свинца можно было бы заимствовать из исследования Бе
и Полятца [10], определявших его растворимость по электропровод
Однако их результаты не очень достоверны и, как очевидно из да
шего, были получены без надлежащего учета изменения растворимо
времени.

Для определения растворимости в работе использовался поля
фический метод, а определение зависимости растворимости от длител
перемешивания в каждом опыте давало возможность судить о дости
состояния равновесия. Определения свинца производились при пот
ле его полуволны, равном 0,63, по методу И. В. Тананаева и И. Б. Р
кой [11], преимуществом которого является возможность обога
растворов свинцом при помощи карбоната кальция.

Щавелевокислый свинец для полярографических исследований получал
шением стехиометрических количеств 1%-ного раствора щавелевокислого а
и 5%-ного раствора нитрата свинца при нагревании и с добавлением 1 *г* кристалл

левой кислоты $H_2C_2O_4.2H_2O$ во избежание образования основных солей. Исход-
ли дважды перекристаллизовывались из бидистиллята. Отмывка осадка щавеле-
лого свинца водой осуществлялась декантацией в течение 6 дней, а затем на во-
Бюхнера до исчезновения в промывных водах реакции на ион NO_3. После суш-
лученного порошка при температуре около 100° С химический анализ показал
жание в нем 99,85% щавелевокислого свинца.
аствореніе щавелевокислого свинца производилось в термостате при 25±1° С
остоянном перемешивании. Бидистиллят для растворения получался в кварце-
осуде. Равновесие растворимости щавелевокислого свинца достигалось медлен-
рез 15—20 дней. Насыщенный раствор отстаивался в термостате около 3 час.,
м при той же температуре фильтровался через плотный бумажный фильтр. Пер-
орции фильтрата отбрасывались, а в последующих производилось определение
а полярографическим методом.
ля каждого полярографического определения бралось пипеткой 100 *мл* отфиль-
ного насыщенного раствора и помещалось в пайрексовый стакан, куда прибав-
ь 0,1 *г* $CaCO_3$ и жидкость с осадком кипятилась 10 мин. После отстаивания в те-
10 час. осадок отфильтровывался, растворя. ся на фильтре в 2 *мл* соляной кис-
(разбавленной водой до концентрации 1 : 1), и фильтрат собирался в мерную
емкостью 25 *мл*; стакан и фильтр последовательно ополаскивались 2 *мл* аммиач-
она (2.N NH_4Cl — HNO_3) и горячей водой. Затем в колбу добавлялось несколько
ь раствора NH_4OH до нейтральной реакции (проба на индикаторную бумажку
л-оранжем), 0,5 *мл* 2%-ной лимонной кислоты и 10 капель 1%-ного раствора же-
ы. Объем жидкости доводился до метки и через 2—3 часа стояния раствор ис-
вался на полярографе ОДЕССА-6. Калибровка полярографа производилась на
артных растворах нитрата свинца при различных чувствительностях гальвано-

зультаты полярографического исследования растворимости щавеле-
слого свинца в воде при 25° С приведены в табл. 2.

Таблица 2

Чувствительность гальванометра, S	Высота волны при чувствительности гальванометра, S	Высота волны при чувствительности гальванометра, S = 0,2	Содержание PbC_2O_4 в объеме 100 *мл* в *г*	Содержание PbC_2O_4 в объеме 1000 *мл* в *г*	Содержание PbC_2O_4 в *моль/л*	L_p $PbC_2O_4 \cdot 10^{-11}$
0,2	52	62	0,11648	0,001623	$5,5 \cdot 10^{-6}$	2,99
0,2	90	80	0,17920	0,002516	$8,53 \cdot 10^{-6}$	7,23
0,2	79	79	0,17780	0,002407	$8,50 \cdot 10^{-6}$	7,23
0,05	11	55	0,1232	0,001743	$5,91 \cdot 10^{-6}$	3,41
0,5	16	80	0,1792	0,002516	$8,53 \cdot 10^{-6}$	7,23
0,5	155	77,5	0,1736	0,002391	$8,38 \cdot 10^{-6}$	7,04

ак видно из табл. 2, среднее значение произведения растворимости
левокислого свинца в воде при 25°С $L_p = 7,2 \cdot 10^{-11}$. Полученное
ером и Полятцем значение $L_p = 3,5 \cdot 10^{-11}$, как легко видеть из
2, соответствует значениям, полученным в том случае, когда
сс растворения еще не окончился. Можно думать, что это же об-
ельство в еще большей мере имело место в исследованиях Бека [12],
ившего $L_p = 0,8 \cdot 10^{-11}$.
к как концентрация щавелевокислого свинца в растворе очень
чительна, можно принять $\gamma = 1$ и в соответствии с этим $L_p = L_a$.
величина изменения свободной энергии при образовании щавеле-
лого свинца из его водных ионов, представляемого термохимической
ией

$$Pb^{2+} + C_2O_4^{2-} = PbC_2O_4 - 13\,800 \text{ кал/моль}, \quad (3)$$

определяться по формуле

$$\Delta F = -RT \ln L_p. \quad (4)$$

Используя значения свободных энергий образования иона окса ($\Delta F_{298} = -161{,}3$ *ккал/моль*) и двухвалентного иона свинца (ΔF $= 5{,}81$ *ккал/моль*), приведенные Россини и другими, а также учит изменение свободной энергии при образовании щавелевокислого св из его водных ионов, получаем свободную энергию образования щаве кислого свинца из элементов

$$Pb_{крист} + 2C_{графит} + 2O_{2газ} = PbC_2O_4,$$

$$\Delta F = -180{,}91 \text{ ккал/моль}.$$

Энтропия оксалат-иона в водном растворе. Пров ные до настоящего времени вычисления энтропии оксалат-иона, х дают разные значения от 10,6 э. ед. у Латимера [13] до 12,2 э. ед. у сини и других [14], но основаны только на экспериментальных дан полученных Латимером при термохимическом исследовании диги щавелевой кислоты.

Экспериментальные результаты настоящей работы дают возмож для нового расчета энтропии оксалат-иона. Поскольку известно зна энтропии щавелевокислого свинца, для этой цели можно использ уравнение (3). Свободная энергия этой реакции известна. Так как деленная выше теплота реакции относится к концентрациям, сравнит далеким от находящихся в равновесии с осадком, то теплоту образов необходимо пересчитать для разведений, отвечающих растворимост велевокислого свинца.

Данные для проведения точного расчета отсутствуют, однако, пос ку для концентраций, больших, чем 1000 молей воды на моль веще теплоты разведения делаются незначительными, в расчетах, не претен щих на точность оценки энтропии, большую, чем 1 э. ед., можно ис зовать теплоты разведения, указанные в справочнике Россини и гих [4]. Они равны: для азотнокислого свинца -1560 *кал/моль* щавелевой кислоты -170 *кал/моль* и для двух молей азотной кисл 80 *кал/моль*. Это позволяет вычислить теплоту осаждения щавелев лого свинца из раствора той же концентрации, к которой относится веденное выше вычисление свободной энергии образования кристал ского щавелевокислого свинца из водных растворов:

$$\Delta H_{298} = -9170 \text{ кал/моль}.$$

Отсюда изменение энтропии для реакции (3)

$$S\Delta = \frac{-9170+13800}{298} = -15{,}5 \text{ э. ед.}$$

Учитывая значение энтропии кристаллического щавелевокислого с (34,9 э. ед.) и водного иона свинца (5,1), получаем для энтропии окс иона 14,7 э. ед., или принимая во внимание точность расчетов

$$S_{C_2O_4^{2-}} = 15 \pm 2 \text{ э. ед.}$$

Выводы

1. Измерения теплоемкостей щавелевокислого свинца в интер температур от 66 до 300° К с экстраполяцией в область от 0 до 66° К водят к следующей величине абсолютной энтропии этой соли:

$$S_{298,16} = 34{,}9 \pm 1{,}6 \text{ э. ед.}$$

2. Термохимические и полярографические измерения позволяют ти к следующим оценкам других термических констант щавелевоки свинца:

а) Свободная энергия растворения PbC_2O_4 в воде (при 25° $= -13{,}80$ *ккал/моль*. Теплота растворения оксалата свинца в воде на $-9{,}17$ *ккал/моль*.

Свободная энергия и теплота образования из элементов PbC_2O_4 ндартных условиях соответственно равны — 180,91 *ккал/м* — 4 *ккал/моль*.

Сочетание величин низкотемпературных теплоемкостей щавелево- го свинца, а также свободной энергии и теплоты осаждения этой из водных растворов, позволяет вычислить энтропию оксалат-иона е:

$$S_{298,16} = 15 \pm 2 \text{ э. ед.}$$

Химико-технологический
ститут им. Д. И. Менделеева, Москва
Политехнический институт
им. В. И. Ленина, Харьков

Поступила
21.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

Н. Трапезникова, Л. В. Шубников, Ж. эксперим. и теор. фи- ки, 5, 281, 1935.
И. Стрелков, В. Е. Ганенко, А. В. Алапина, Укр. хим. ж., 291, 1955.
W. Millar, J. Amer. Chem. Soc., 45, 874, 1923.
D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levin, J. ffe, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washing-, 1952.
Berthelot, Ann. chim. phys., Paris, 4, 160, 1875.
Ф. Капустинский, О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. 4, 337, 1950.
Ф. Капустинский, М. С. Стаханова, Изв. АН СССР, Отд. хим. 4, 587, 1954.
Ф. Капустинский, В. Р. Клокман, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 259, 1954.
Ф. Капустинский, Н. М. Селиванова, М. С. Стаханова, МХТИ, 21, 30, 1956.
Böttger, Pollatz, Pharm. Post, 40, 679, 1947.
В. Тананаев, И. Б. Мизецкая, Ж. аналит. химии, 1, 1, 1946.
Beck, Z. Elektrochem., 17, 846, 1911.
Latimer, P. Schuts, J. Hieks, J. Amer. Chem. Soc., 55, 971, 1933.

THE LOW TEMPERATURE HEAT CAPACITY, ENTROPY, HEAT FORMATION AND FREE ENERGY OF FORMATION OF LEAD OXALATE

A. F. Kapustinskiĭ, *I. I. Strelkov*, *V. E. Ganenko*,
A. V. Alapina, *M. S. Stakhanova* and *N. M. Selivanova* (*Moscow*)

Summary

asurements of the heat capacities of lead oxalate in the temperature range 66 to with extrapolation for the range 0 to 66°K lead to the following value for the ab- ntropy of this salt:

$$S_{298.16} = 34,9 \pm 1 \text{ e. u.}$$

rmochemical and polarographic measurements permit of the following estimates other thermal constants of lead oxalate:

he free energy of solution of PbC_2O_4 in water (at 25° C) = —13.80 kcal. The heat ion of lead oxalate in water is — 9.17 kcal.

e free energy and heat of formation of PbC_2O_4 from the elements under standard ons is respectively equal to — 180.91 kcal and —206.24 kcal.

nbination of the values for the low temperature heat capacities of lead oxalate as the free energy and heat of precipitation of this salt from aqueous solutions permits ion of the entropy of the oxalate ion in water:

$$S_{298.16} = 15 \pm 2 \text{ e. u}$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОПЫТА НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСК РАЗДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВОЙ ИЛИ ПАРОВОЙ ФАЗ

III. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛИКАГЕЛЯ НА РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ОБЪЕМНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСК МЕТОДОМ

Д. А. Вяхирев, Н. П. Черняев и А. И. Брук

Силикагель прочно вошел в практику газовой хроматографии ка сокоэффективный адсорбент. Поэтому подробное изучение влияни физико-химических свойств на хроматографическое разделение га смесей, в частности углеводородов, представляет большой интерес. Ф ментальные исследования силикагелей различной структуры и их а ционной активности были выполнены в работах [1,2].

В работах [3,4] было показано, что в случае применения элюен способа необходимое для разделения двух веществ различие удерж мых объемов или времен проскока максимальной концентрации о ляется одним из следующих уравнений:

$$\ln \frac{t''_м}{t'_м} = \frac{\Delta Q}{RT};$$

$$\ln \frac{V''_м}{V'_м} = \frac{\Delta Q}{RT},$$

где $t'_м$ и $V'_м$ — соответственно время проскока максимальной конц ции и удерживаемый объем первого компонента; $t''_м$ и $V''_м$ — соответст те же величины для второго компонента; ΔQ — разность теплот а ции компонентов; T — абсолютная температура; R — газовая по ная.

Величина ΔQ для рассматриваемой пары веществ, таким об является важнейшей характеристикой степени разделения, поскольк она больше, тем больше должно быть различие между величинами $t_м$ Однако при наличии значительного продольного размытия хроматог ческих зон разделение может не произойти даже при наличии сущ ной разности теплот адсорбции. В этом случае величина ΔQ не яв достаточной характеристикой степени разделения; поэтому за более кретную характеристику целесообразно принять критерии разде K_1 и K_2 [5], учитывающие не только величину ΔQ, но и продольно мытие, а также ряд параметров опыта:

а) при полном разделении:

$$K_1 = \frac{\Delta V_м}{\Delta V_1 + \Delta V_2} = \frac{\Delta Q}{4RT}\sqrt{\frac{La}{D}};$$

б) при неполном разделении:

$$K_2 = \frac{C'_{макс} + C''_{макс}}{C_{мин}}; \ \ln K_2 = \frac{\Delta Q^2}{R^2T^2}\frac{La}{D},$$

где $\Delta V_м$ — разность удерживаемых объемов, ΔV_1 и ΔV_2 — широты

одной кривой для первого и второго компонентов; ΔQ, R и T имеют ке значения, что и в уравнениях (1) и (2); α — линейная скорость пото- газо-носителя; L — длина хроматографической колонки; D — эффек- ный коэффициент продольной диффузии; $C'_{макс}$ — концентрация в мак- уме пика первого компонента; $C''_{макс}$ — концентрация в максимуме а второго компонента; $C_{мин}$ — концентрация в минимуме на границе х пиков.

Уравнения (3) и (4) показывают, что при одном и том же режиме разделе- , но на различных сорбентах, качество разделения сильно зависит от Поэтому для выяснения роли структуры силикагеля в хроматогра- еском разделении основная задача состояла в определении величины между соседними компонентами разделяемой смеси углеводородов, кже критериев разделения.

Эти величины определялись нами лишь для пары C_2H_6 — C_2H_4 по ентным выходным кривым пиролизного газа, полученным на силика- ых разной структуры. Данная пара была выбрана нами в качестве при- а для характеристики разделяющей способности этих силикагелей ому, что она разделяется хуже других пар компонентов пиролизного ; кроме того, определение этилена наиболее важно, поскольку он ается целевым продуктом процесса пиролиза на предприятии, по зада- которого проводилась данная работа.

Экспериментальная часть *

Методика. Экспериментальная установка [6] позволяла проводить анализ элюентным, так и хроматермографическим способами. При помощи этой установки чались выходные кривые, по которым рассчитывались удерживаемые объемы, одные характеристические температуры, разности теплот адсорбции и критерии еления при стандартном режиме процесса для силикагелей различной структуры ниже). Установка состояла из адсорбционной колонки длиной 44 *см* и диаметром трубчатой электропечи с терморегулятором, которая могла надвигаться на колон- верху вниз с постоянной скоростью при помощи синхронного моторчика Уоррена отикальном направлении. Печь имела линейный градиент температуры по длине. симальная температура ее вверху устанавливалась при помощи терморегулятора ровне 180—250° в зависимости от активности исследуемого силикагеля.

Выходные температуры компонентов смеси газообразных углеводородов измеря- при помощи термопары, введенной в силикагель в месте окончания слоя. В ка- ве газа-носителя применялся углекислый газ высокой степени чистоты (99,98%), чавшийся в аппарате Киппа действием соляной кислоты на предварительно про- ченный в воде мрамор (для удаления окклюдированного в порах воздуха). Ско- ь потока газа-носителя контролировалась реометром и поддерживалась постоян- Фиксирующим прибором служила барботажная бюретка, наполненная 30%-ным вором едкого кали. Этой же бюреткой отмеривали пробу исследуемого газа, вы- я ее в колонку при помощи напорной склянки.

Система трехходовых кранов позволяла направлять газ в ту или иную часть уста- и. Показания бюретки (объем десорбировавшихся из колонки углеводородов в ессе проявления колонки током углекислого газа) записывались каждую минуту; временно записывались показания термопары. Затем на графике наносились по бсцисс — концентрация, по оси ординат — время, т. е. строились выходные кри- Концентрация вычислялась путем деления величин приращений объема газа в тке Δq на объем газа-носителя ΔV, соответствующий разности двух соседних от- в времени Δt.

$\Delta V = \alpha \Delta t$, где α — скорость потока газа-носителя, т. е.

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta V} \cdot 100\%.$$

Все опыты проводились с пиролизным газом одного и того же состава: 10% H_2, CH_4, 12% C_2H_6, 20% C_2H_4, 2% C_3H_8, 12% C_3H_6, 2% C_4H_{10} и 3% C_4H_8.

Был выбран следующий стандартный режим разделения и анализа для всех изу- ых силикагелей: объем пробы исследуемого газа, вводимой в колонку $q_м = 30{,}6$ *мл* ормальных условиях, объемная скорость потока газа-носителя $\alpha = 50$ *мл/мин*, сть движения печи $W = 1{,}3$ *см/мин*, градиент температуры печи $\gamma = 4$ *град/см*.

* В выполнении экспериментов принимала участие лаборантка З. П. Кузнецова

Компоненты пиролизного газа от водорода до пропана включительно десорб вались из колонки при постоянной температуре (20° С), т. е. элюентным спосо тогда как пропилен и сумма бутиленов десорбировались под действием температур поля движущейся печи, т. е. хроматермографическим способом.

Были использованы силикагели двух серий, обработанные различными способ

Силикагели первой серии были приготовлены по методике, разработанной И Неймарком и сотрудниками.

Все силикагели предварительно измельчались и просеивались через сита, пр отбиралась фракция с поперечником зерен 0,25—0,5 *мм*.

Силикагель МСМ (вторая серия) мы обрабатывали концентрированной соля кислотой путем нагревания на кипящей водяной бане в течение 2 час. с последую отмывкой дистиллированной водой до удаления ионов SO_4^{2-} и Cl^-. После промы силикагель выдерживался в 0,1 *N* растворе едкого кали, снова промывался водо pH = 6,5 и высушивался в термостате при 240° С до постоянного веса. Обраб щелочью производилась с целью подавления полимеризации пропилена и бутил [7]. Обработка силикагеля соляной кислотой приводит к разрыхлению поверхн и к увеличению радиуса пор. С целью получения образцов различной пористости с кагель МСМ обрабатывался соляной кислотой один, два и три раза в течение од и того же времени (2 час.).

После высушивания образцов при 240° измерялись структурные характеристи удельная поверхность S_0, средний диаметр пор d, удельный объем пор Ω, пористост

Для вычисления последних двух характеристик определялись насыпной $\rho_н$, жущийся $\rho_к$ и истинный $\rho_и$ удельные веса.

Методика определения структурных характеристик была нам любезно предос лена Б. А. Линкиндом и отличалась простотой. Согласно этой методике, удельная верхность определялась на основании измерения максимальной адсорбции толу из раствора его в изооктане; кажущийся удельный вес определялся путем запо ния ртутью промежутков между зернами силикагеля, помещенного в специаль вакуумный кран; истинный удельный вес определялся пикнометрически.

Кроме силикагеля МСМ, обработанного соляной кислотой и КОН, для сравне испытывались ничем не обработанные силикагели МСК и МСМ и, кроме того, М промытый водой до удаления ионов SO_4^{2-} и Cl^{-1}, просушенные при 240°. Послед также не вызывал полимеризацию олефинов, что согласуется с данными работы

Обсуждение результатов

Результаты определения структурных характеристик силикаге представлены в табл. 1 и 2.

Таблица

Структурные характеристики силикагелей (первой серии) *

Номер струк. типа	$\rho_н$, г/см³	$\rho_к$, г/см³	$\rho_и$, г/см³	S_0, м²/г	d, Å	Ω, см³/г	P,
1	0,45	0,723	2,27	264	141,6	0,933	68
2	0,43	0,638	2,22	310	144,0	1,17	71
3	0,49	0,758	2,21	324	107,0	0,867	66
4	0,50	0,765	2,22	354	94,4	0,858	65
5	0,695	1,042	2,24	460	44,4	0,540	54
6	0,833	1,304	2,25	427	30,2	0,323	42

* Характеристики были даны нам вместе с силикагелями.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что соответственно приве ной в ней нумерации структурных типов происходит возрастание уд ной поверхности и убывание среднего диаметра и удельного объема Лишь у второго структурного типа диаметр и объем пор немного бол чем у первого.

Данные табл. 2 указывают на резкое уменьшение удельной поверхн и резкое возрастание диаметра пор силикагеля МСМ второй серии п первой обработки его соляной кислотой и на незначительное измен этих величин в том же порядке после второй и третьей обработки. Особ это относится к величине диаметра пор. Следует отметить также некот

Таблица 2

Структурные характеристики силикагелей второй серии *

Силикагель	$\rho_н$, г/см³	$\rho_к$, г/см³	$\rho_и$, г/см³	S_0, м²/г	d, Å	Ω, см³/г	P, %
, необработ.	0,766	1,31	2,20	400	30,9	0,309	40,4
, промытый хол. т. водой	0,747	1,30	2,18	450	27,7	0,311	40,3
, обработ. 1 раз яной кислотой	0,756	1,29	2,22	240	54,0	0,325	41,9
, обработ. 2 раза яной кислотой	0,762	1,30	2,22	225	56,7	0,319	41,5
, обработ. 3 раза яной кислотой	0,765	1,31	2,22	215	58,0	0,313	40,9
, необработанный	0,532	0,79	2,25	240	137,0	0,823	65,0

* Измерения были сделаны в нашей лаборатории.

стание удельной поверхности при промывке силикагеля дистиллированной водой и незначительное уменьшение диаметра пор, что, вероятно, овлено удалением с поверхности растворимых в воде примесей.

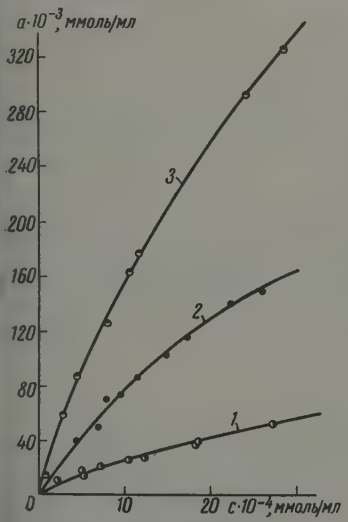


Рис. 1

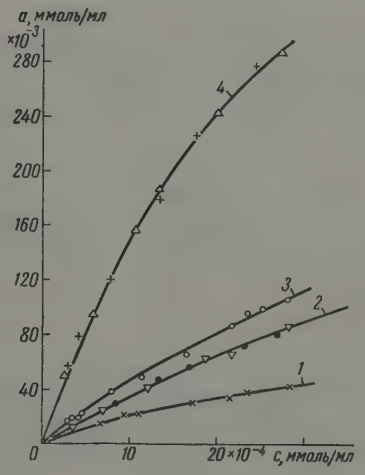


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы адсорбции *н*-бутана на силикагелях 1-й серии при 40°: *1* — № 4; *2* — № 5; *3* — № 6

Рис. 2. Изотермы адсорбции *н*-бутана на силикагелях 2-й серии при 40°: *1* — МСК, необработанный; *2* — МСМ, обработанный 2 и 3 раза HCl; *3* — МСМ, обработанный 1 раз HCl; *4* — МСМ, необработанный HCl и промытый дистиллированной водой

целью сравнения адсорбционных активностей обеих серий силикаге- ы определяли изотермы адсорбции бутана на каждом из силикаге- Изотермы определялись при 40° динамическим методом [8] в среде ; часть их показана на рис. 1 и 2. Порядок их расположения относи- о друг друга свидетельствует о том, что адсорбционная активность чивается с увеличением поверхности и уменьшением радиуса пор. количественной оценки адсорбционной активности силикагелей енные изотермы были проверены на выполнимость уравнения Лэнг-

мюра. Проверка показала хорошее согласие с этим уравнением, поск ку экспериментальные точки укладывались на прямой графика c/c Результаты определения коэффициентов адсорбции Г и предельной м молекулярной адсорбции z для бутана на силикагелях первой и вт серии представлены в табл. 3. Для более наглядной сравнительной оц

Таблица

Адсорбционная активность силикагелей разных структурных характеристик по бутану, выраженная в константах уравнения Лэнгмюра

Силикагели	$S_б$, м²/г	d, А	Г	z, ммоль/мл	
№ 1	264	141,6	15	0,144	1
№ 2 1-ая серия	310	144,0	21	0,169	1
№ 3	324	107,0	24	0,152	1
МСК, необработанн. (2-ая серия)	240	137,0	26	0,106	2
№ 4 (1-ая серия)	354	94,4	32	0,122	2
МСМ, обраб. 3 раза HCl	215	57,6	38	0,492	
МСМ, обраб. 2 раза HCl	220	57,0	38	0,492	
МСМ, обраб. 1 раз HCl	240	54,0	50	0,470	1
№ 5 (1-ая серия)	460	44,4	95	0,440	2
МСМ, необработанный (2-ая серия)	400	30,9	189	0,680	2
№ 6 (1-ая серия)	427	30,2	213	0,698	3

адсорбционной активности образцы силикагелей расположены в таб в порядке возрастания величин Г и z. Кроме того, с этой же цель приводим величины удельной поверхности и диаметра пор.

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что из силикагелей вт серии (необработанных) МСК по коэффициенту адсорбции занимает нее положение между силикагелями № 3 и 4 первой серии, а МСМ (вт серия) между силикагелями № 5 и 6 (первая серия), очень близко при жаясь к последнему.

Образцы, полученные путем обработки силикагеля МСМ разл число раз соляной кислотой по коэффициентам адсорбции, занимают межуточное положение между образцами силикагелей № 4 и 5 пе серии.

Величина отношения Γ/z в табл. 3 приблизительно характеризует визну изотермы адсорбции: чем больше это отношение, тем более вып изотерма.

Известно, что при выпуклой изотерме малые концентрации пер гаются по слою адсорбента медленнее, чем большие, что приводит к мыванию зоны и, следовательно, к ухудшению разделения [9]. Су величине Γ/z, наименьшая выпуклость изотерм характерна для обра силикагеля МСМ, обработанных один, два или три раза соляной кис (с последующей обработкой КОН). Эти силикагели, главным образ применялись нами в практической работе по анализу углеводородны зов объемно-хроматографическим методом и зарекомендовали себя с лучшей стороны по разделяющей способности, воспроизводимости ре татов анализа и способности к полноте десорбции непредельных угле родов (способ обработки указан выше).

Изотермы адсорбции по одному веществу и данные табл. 3 позв лишь сравнить адсорбционную активность силикагелей, но не дают о на основной вопрос, как влияет структура и связанная с ней адсорб ная активность на разделение.

Для ответа на этот вопрос потребовалось бы определить изотерм одного углеводорода, а многих. Поскольку такое определение в трудоемко, мы сочли более целесообразным сравнить качество разде углеводородов на силикагелях разной структуры по выходным хро графическим кривым. Целесообразность такого подхода к решению ной нашей задачи согласуется с тем, что выходная кривая позволяет

ить величину коэффициента адсорбции Г с гораздо меньшей затратой
а, чем изотерма адсорбции.

По данным [10], которые согласуются с нашими, расхождения в опре-
нии Г по выходной кривой и по изотерме незначительны. Кроме того,
одная кривая дает непосредственно ответ на вопрос о качестве разделе-
Часть полученных нами выходных кривых показана на рис. 3 и 4.
По положению максимумов пиков рассчитывались удерживаемые объ-
, а затем определялись ширина пиков и концентрация в максимумах.
основе полученных данных по формуле (2) рассчитывались разности

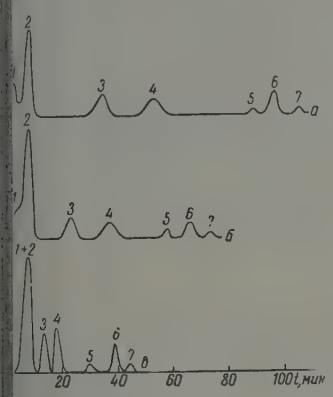


Рис. 3

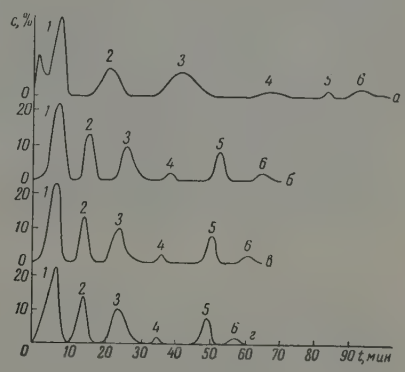


Рис. 4

3. Выходные кривые компонентов пиролизного газа, полученные на некоторых
кагелях: 1-ая серия: *а* — № 6; *б* — № 5; *в* — № 4; *1* — водород, *2* — метан и воз-
дух; *3* — этан; *4* — этилен; *5* — пропан; *6* — пропилен и *7* — бутилены

4. Выходные кривые компонентов пиролизного газа, полученные на силикагелях:
МСМ, необработанный; *б*, *в* и *г* — МСМ, соответственно обработанные 1,2 и 3 раза
ной кислотой; *1* — водород, метан и воздух; *2* — этан; *3* — этилен; *4* — пропан;
5 — пропилен; *6* — бутилен

от адсорбции, а по формулам (3) и (4) — критерии разделения. Резуль-
для пары этан -этилен приведены в табл. 4. Для удобства сопостав-
я их с адсорбируемостью и структурными характеристиками мы рас-
жили их в том же порядке, что и в табл. 3 (в порядке возрастания
фициента адсорбции).

Таблица 4

Разности теплот адсорбции этана и этилена и критерии разделения их на силикагелях разных структурных характеристик

Силикагели	ΔQ, *кал/моль*	K_1
№ 1 (1-ая серия)	173	0,5
№ 2 (1-ая серия)	234	0,5
№ 3 (1-ая серия)	208	0,5
МСК, необработанный (2-ая серия)	246	0,5
№ 4 (1-ая серия)	225	0,5
МСМ, обработанный 3 раза HCl (2-ая серия)	282	0,625
МСМ, обработанный 2 раза HCl (2-ая серия)	273	0,625
МСМ, обработанный 1 раз HCl (2-ая серия)	288	0,633
№ 5 (1-ая серия)	250	0,642
МСМ, необработанный (2-ая серия)	388	0,82
№ 6 (1-ая серия)	226	0,655

Из табл. 4 видно, что $K_1 \geqslant 0{,}5$, т. е. на всех силикагелях достига полное разделение этана и этилена. В этом случае, как известно K $= \infty$ [5].

Сравнение данных табл. 3 и 4 показывает, что разность теплот адс ции ΔQ и критерий разделения K_1 для пары этан — этилен возраст с увеличением адсорбционной активности силикагелей, обусловле структурными различиями. Этот вывод согласуется с выходными кривы приведенными на рис. 3 и 4, поскольку имеет место соответствую улучшение разделения за счет увеличения расстояния между пика Однако чрезмерное увеличение этого расстояния, создавая дополнит ную гарантию полноты разделения, в то же время вредно, так как приве к удлинению анализа. Поэтому целесообразно при указанном выше ре ме процесса применять не слишком активные силикагели, т. е. силик ли средней активности, а именно: МСМ, обработанные соляной кисл и КОН по описанной методике, № 4 и 5 первой серии. Неплохие рез таты разделения получаются также на силикагеле МСК. Силикагели М промытые водой, и № 6 можно применять лишь при повышенных те ратуре и скорости потока CO_2.

Авторы выражают благодарность проф. А. А. Жуховицкому за и рес, проявленный к данной работе.

Выводы

1. Изучено влияние структуры силикагелей на качество разделе газообразных углеводородов. Показано, что с увеличением удельной верхности и уменьшением диаметра пор силикагеля достигается б полное разделение, характеризующееся ростом разности теплот адс ции ΔQ и критерия разделения K_1.

2. Сравнение изотерм адсорбции бутана и вычисленных из них чений коэффициентов адсорбции Г, величин максимальной адсорбци а также отношений Г/z показывает, что менее выпуклые изотермы адс ции получаются на силикагелях МСМ, обработанных один, два и три соляной кислотой, с последующей обработкой 0,1 N раствором К

3. Обработка силикагелей МСМ соляной кислотой и 0,1 N раств КОН снижает их адсорбционную активность вследствие увеличения метра пор и уменьшения удельной поверхности, однако при этом ус няется полимеризация непредельных углеводородов (пропилена и б ленов), наблюдавшаяся на необработанном силикагеле.

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступил
22.VII.195

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Успехи химии, **25**, 705, 1956.
2. И. Е. Неймарк, Успехи химии, **25**, 748, 1956.
3. E. Cremer u. F. Prior, Z. Elektrochem., **55**, 66, 1951.
4. J. Janak, Chem. listy, 47, 817, 1953.
5. Н. М. Туркельтауб и А. А. Жуховицкий, Заводск. лаборат **23**, 1023, 1957.
6. Д. А. Вяхирев, А. И. Брук и С. А. Гуглина, Заводск. лаборат **20**, 803, 1954.
7. Н. М. Туркельтауб, А. И. Колобякина, М. С. Селенк Ж. аналит. химии, **12**, 302, 1957.
8. Н. М. Туркельтауб, В. П. Шварцман, В. В. Наумов А. А. Жуховицкий, Ж. физ. химии, **30**, 417, 1956.
9. D. De-Vault, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 532, 1943.
10. Н. М. Туркельтауб, Ж. аналит. химии, **5**, 4, 1950.

THE EFFECT OF THE EXPERIMENTAL PARAMETERS ON THE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF SUBSTANCES IN THE GASEOUS AND VAPOR PHASES

III. THE EFFECT OF THE STRUCTURE OF SILICA GEL ON THE SEPARATION OF GASEOUS HYDROCARBONS BY VOLUMETRIC CHROMATOGRAPHY

D. A. Vyakhirev, N. P. Chernyaev and *A. I. Bruk (Gorkiĭ)*

Summary

The effect of the structure of silica gel on the extent of separation of gaseous hydro-
ns has been investigated. It has been shown that with increase in the specific surface
ecrease in the pore diameter a more complete separation is attained. This is charac-
d by a rise in the differences of the heats of adsorption (ΔQ) and the separation
K_1 (Tables 3, 4 and Figs. 3 and 4). Comparison of the adsorption isotherms of butane
f the values calculated from them of the adsorption coefficients G, maximum adsorp-
z and the ratios G/z shows that less convex adsorption isotherms are obtained for
lica gels MSM treated once, twice and three times with hydrochloric acid followed by
KOH solution. Such treatment lowers the adsorption capacity of the silica gel, owing
reased pore diameter and decrease in the specific surface area, but in this way
nerization of unsaturated hydrocarbons (propylene and butylenes), taking place
untreated silica gel, is eliminated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 Л

РАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМАХ Ti—H И Zr—H ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В. В. Софьина и Н. Г. Павловская

В работах, посвященных изучению равновесных состояний в систе металл—водород, обычно исследуются давления от 760 до 1 *мм* рт. ст. [1, Для системы Ti — H некоторые авторы расширили исследуемый ин вал давлений до 0,1 [3] и 0,001 *мм* рт. ст. [4]. Более низкие давлени исследовались, и до сих пор оставался открытым вопрос о самой возм ности существования равновесных состояний в системах металл — в род при давлениях ниже 10^{-3} *мм* рт. ст.

Между тем разрешение этого вопроса имеет существенное практ ское значение. Так при, эксплуатации в ускорителях мишеней из метал насыщенных изотопами водорода, важно знать максимально допусти нагрев, не снижающий их работоспособности. Применение сорбцион высоковакуумных насосов, использующих поглощение газов распылен или нагретым титаном, требует знания соотношений между температу титанового слоя и давлением остаточных газов.

Целью настоящей работы является исследование равновесных состоя в системах Ti — H и Zr — H при давлениях 10^{-3} — 10^{-7} *мм* рт. ст.

Экспериментальная часть

Методика. В работе использовались 1) кусковой металлический титан лученный йодидным методом [5] и содержащий 99,5% Ti (в дальнейшем он назыв йодидным титаном), 2) порошковый металлический титан (около 99% Ti) и 3) ф из металлического циркония, полученного йодидным методом (около 99,5%

Металлы насыщались водородом до концентрации, близкой к составу MH_2. нятая методика насыщения металлов водородом описана ранее [6]. Определенна веска гидрида (0,3 *г*) помещалась в пробирку, припаянную к ионизационной ман рической лампе ЛМ-2 в вакуумной системе. После прогрева этой конструкции на ной печью (до температуры, различной для каждого опыта) и обезгаживания эле дов манометрической лампы производилась отпайка штенгеля от вакуумной си (при давлении 10^{-4}—10^{-5} *мм* рт. ст.).

Измерения производились в отпаянном объеме, включающем лампу ЛМ-2 и бирку с гидридом. На пробирку надевалась печь. Нагрев контролировался тер рой, вмонтированной между стенками пробирки и печи. В опытах регистриров время, температура нагрева (с точностью $\pm 1°$) и соответствующее давление по

Для расширения исследуемого интервала давлений до 10^{-1} *мм* рт. ст. в о с гидридом титана, содержащим большое количество водорода, кроме ионизацио манометра ЛМ-2 подпаивалась дополнительно лампа типа ЛТ-2 термопарного метра.

После проведения всех измерений гидрид извлекался из пробирки, и определ количество содержавшегося в нем водорода. По полученным результатам изме строилась кривая зависимости давления водорода от температуры гидрида для концентрации водорода в гидриде. Для каждого опыта эту концентрацию можно считать постоянной, так как выделяемое в процессе нагрева количество водород тожно (объем системы ~70 *см*^{3}, максимальное изменение давления — от 10^{-7} до 1 рт. ст.). Подобные кривые обычно называют изостерами.

Было установлено, что при сравнительно быстром изменении нагрева гидрид наковым значениям температуры в процессе нагрева соответствуют давления, шие, чем в процессе охлаждения, т. е. наблюдается явление гистерезиса. При дл ном выдерживании неизменных условий для обоих процессов, нагрева и охла получаются пары значений температуры и давления, дающие точки одной к т. е. процессы поглощения и отдачи водорода идут обратимо. Только для гидр большим содержанием водорода трудно получить полную обратимость. Процес фузии водорода здесь сильно замедлен из-за того, что отдача и поглощение газ при более низкой температуре.

езультаты. В таблице приведены концентрации водорода в идах титана и циркония, а на рис. 1 — зависимости равновесных дав- й от температуры (изостеры) для всех опытов. Данные опытов 4, 5, для йодидного титана, а также опытов 6, 7 и 8 для циркония, очень ки. Их изостеры располагаются в соответствующих заштрихованных сах. Данные опытов 4 и 5 для циркония совпадают и изображены й кривой. То же наблюдается и для опытов 2 и 3 порошкового титана.

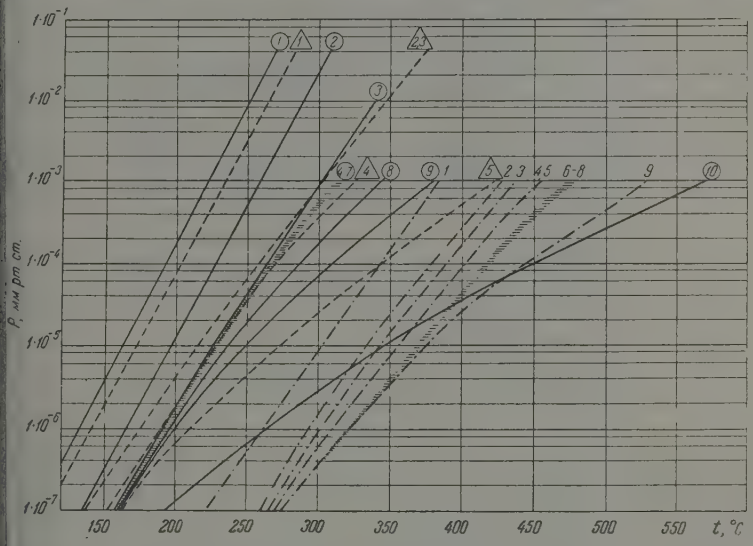


Рис. 1. Изостеры систем Ti—H и Zr—H. Сплошные кривые — йодидный титан, пунктирные — порошковый титан, пунктир с точками — цирконий. Цифры обозначают номера опытов

изостерам получены данные для построения изобар и изотерм 2—5). Эти графики выявляют существование в обеих системах H и Zr — H областей, в которых поглощение водорода идет при по- ных значениях давления и температуры. Это — двухфазные области,

Титан йодидный			Титан порошковый			Цирконий		
в	Содерж. водорода		№ опытов	Содерж. водорода		№ опытов	Содерж. водорода	
	см³/г Ti	H/Ti		см³/г Ti	H/Ti		см³/г Zr	H/Zr
	414	1,77	1	339	1,45	1	222	1,81
	386	1,65	2	193	0,83	2	182	1,48
	340	1,45	3	94	0,40	3	178	1,45
	306	1,31	4	38	0,16	4	153	1,25
	267	1,14	5	15	0,06	5	150	1,22
	240	1,02				6	141	1,15
	50	0,21				7	90	0,73
	37	0,158				8	85	0,69
	14	0,06				9	<3	<0,02
	<10	<0,04						

аза (металл или твердый раствор водорода в металле) переходит у (гидрид). Площадка двухфазной области ярче всего выражена на ах гидрида йодидного титана, наиболее чистого из всех изученных ов, и, наоборот, менее выражена для гидрида порошкового титана, загрязненного окислами. Кроме того, наблюдается сдвиг изобар а порошкового титана по сравнению с изобарами гидрида йодидного

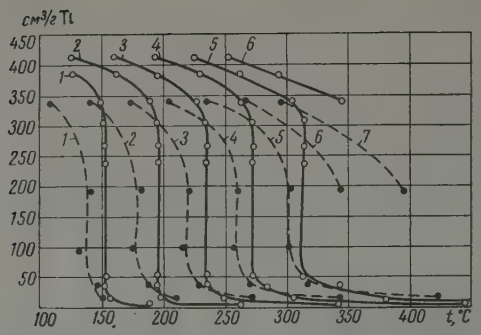


Рис. 2. Изобары системы Ti — H. Сплошные кривые — йодидный титан, пунктирные — порошковый титан. Цифры обозначают соответствующие давления: *1*—10^{-7}; *2*—10^{-6}; *3*—10^{-5}; *4*—10^{-4}; *5* — 10^{-3}; *6* — 10^{-2}; *7* — 10^{-1} *мм* рт. ст.

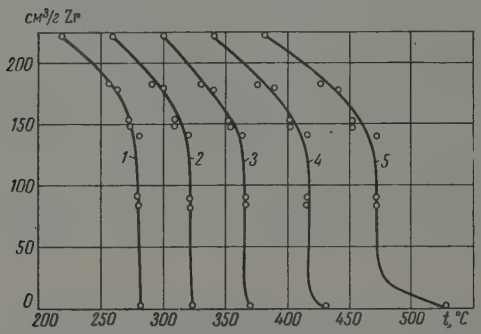


Рис. 3. Изобары системы Zr — H. Цифры обозначают соответствующие давления; *1* — 10^{-7}; *2* — 10^{-6}; *3* — 10^{-5}; *4* — 10^{-4}; *5* — 10^{-3} *мм* рт. ст.

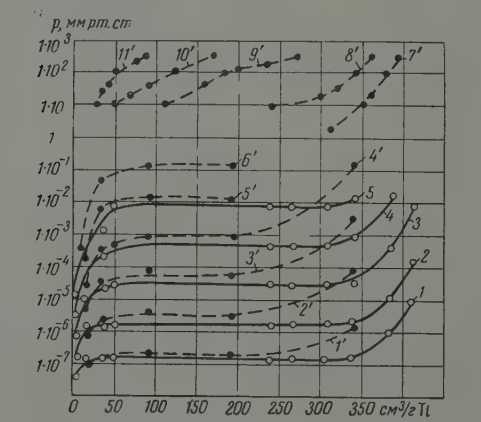


Рис. 4. Изотермы системы Ti — H. Сплошные кривые — йодидный титан. пунктирные — порошковый титан. Цифры обозначают соответствующие температуры в °C: *1*—150°; *1'* — 160°; *2* и *2'* — 200°; *3* и *3'* — 250°; *4* и *4'* — 300°; *5* и *5'* — 350°; *6'* — 400°; *7'* — 420°; *8'* — 525°; *9'* —630°; *10'* — 740°; *11'* — 960°C

а на 12—15° в сторону более низких температур, а изотерм — соотенно в сторону повышения давления в 2—3 раза. Подобные явления одались в работе [7], где изучалось влияние добавок кислорода на весные состояния в системе Zr — H.

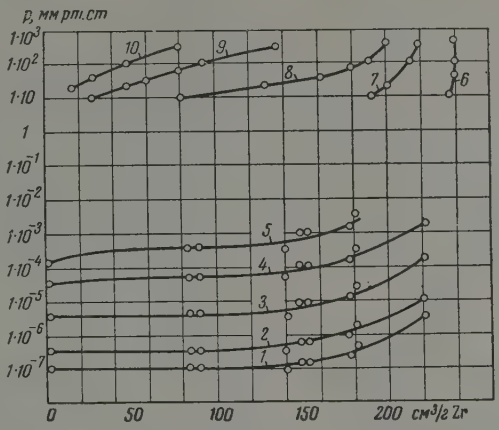


Рис. 5. Изотермы системы Zr — H. Цифры обозначают соответствующие температуры в °C: *1* — 280°; *2* — 300°; *3* — 350°; *4* — 400°; *5* — 450°; *6* — 420°; *7* — 630°; *8* — 740°; *9* — 850°; *10* — 960°C

авнение рисунков показывает, что равновесные состояния в системе H сдвинуты по сравнению с системой Zr — H в сторону более низмператур (при одинаковых давлениях) или в сторону более высоавлений (при одинаковых температурах). Сдвиг температур изме- от 130° при давлении *м* рт. ст. до 160° при давле- $^{-3}$ *мм* рт. ст. Сдвиг давле- больше трех порядков.

рис. 4 и 5 приведены также мы для температур от 420 до полученные ранее [5] при иях водорода от 10 до *м* рт. ст. Взаимное располоизотерм, полученных при и высоких давлениях, хосогласуется и дает общую у изменения концентраций да в гидридах титана и ния при разных температупределах изменения давле- 10^{-7} до 10^2 *мм* рт. ст.

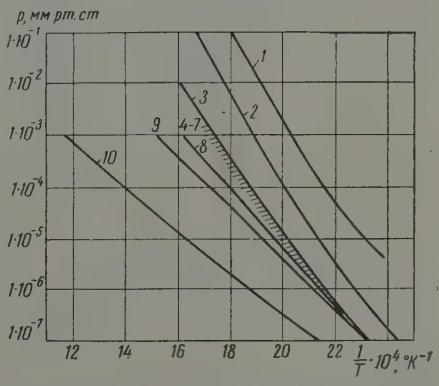


Рис. 6. Зависимость lg *p* от 1/*T* в системе Ti — H. Цифры обозначают номера опытов

рис. 6 и 7 приведены зави- и lg *p* от 1/*T* (*p* — давление . ст., *T* — температура в °K). Как известно, наклон таких кривых для мых процессов пропорционален соответствующим значениям тепеакции. На рис. 8 дана температурная зависимость теплот реакции дридов титана и циркония с различным содержанием водорода. ия теплот вычислены по формуле Клапейрона — Клаузиуса:

$$Q = 4{,}6\,\frac{(\lg p_2 - \lg p_1)\,T_1T_2}{T_2 - T_1}\ \frac{ккал}{моль}$$

емператур $(T_1 + T_2)/2$ *).

адо отметить, что при точности определения температуры $\pm 1°$ C соответствуебания вычисленного значения составляют $\pm 1{,}5$ *ккал/моль*.

В системе Ti — H наиболее низкое значение теплоты реакции, р 19 *ккал/моль*, наблюдается при самой низкой концентрации вод (опыт 10). Это значение представляет собой теплоту растворения вод в металлическом титане (α-фазе). Она практически не зависит (или мало зависит) от температуры. С повышением концентрации вод в α-фазе теплота растворения увеличивается (опыты 9 и 8). В двухф области (опыты 7, 6, 5 и 4) Q ставляет собой теплоту превра α-фазы в β-фазу. Она почти не за от концентрации водорода в ги и увеличивается с повышение пературы от 27 до 34 *ккал/м* области β-фазы (опыты 2 и 1) Q ставляет собой теплоту раство водорода в β-фазе. Ее значение с температурой от 26 до 44 *ккал*

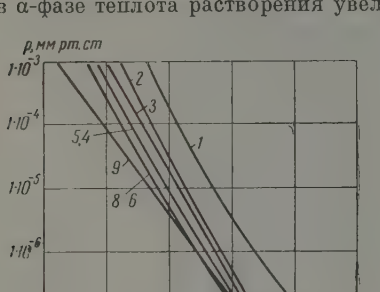


Рис. 7. Зависимость lg p от $1/T$ в системе Zr — H. Цифры обозначают номера опытов

Примерно такая же картин блюдается и в системе Zr — H. значения теплоты реакции мен в более узких пределах, и темпер ная зависимость выражена с Теплота растворения водорода зе равна 29 *ккал/моль* (опыт 9) лота превращения α-фазы в β изменяется с температурой от 33 до 40 *ккал/моль* (опыты 6—8). М мальное значение теплоты растворения водорода в β-фазе 42 *ккал/моль* (опыт 1).

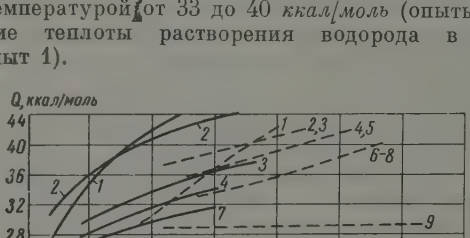


Рис. 8. Зависимость теплот реакции от температуры в системах Ti — H (сплошные кривые) и Zr — H (пунктирные кривые). Цифры обозначают номера опытов

В заключение авторы выражают глубокую благодарность до технических наук В. А. Цукерману, члену-корреспонденту АН Я. Б. Зельдовичу и доктору физико-математических наук В. А. Да ко за интерес к работе и ценные советы.

Выводы

1. Экспериментально показано существование равновесных сост в системах Ti — H и Zr — H при давлениях от 10^{-3} до 10^{-7} *мм* р

2. Система Zr — H в отношении выделения водорода при низки лениях более термостойка, чем система Ti — H.

3. Теплота реакции образования гидридов титана и циркония ляется вполне постоянной величиной. Зависимость ее от температ давления несколько различна для разных концентраций водорода

к. Это заставляет думать, что существует три различных процесса: растворение водорода в α-фазе металла, 2) переход α-фазы в β-фазу д) и 3) растворение водорода в β-фазе.

Поступила
22.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

. Smith, Hydrogen in Metals, Chicago, 1946.
Смителлс, Газы и металлы, Металлургиздат, Л.— М., 1940.
). McQuillan, Proc. Roy. Soc. A, 204, 309, 1950.
I. Haag, F. J. Shipko, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5155, 1956.
ан», Сборник переводных статей, ИИЛ, М., 1954, стр. 111—136.
. Софьина, Н. Г. Павловская, «Взаимодействие титана, цирко-
и, гафния и тория с водородом» (в печати).
. A. Hall, S. L. H. Martin, A. L. G. Rees, Trans. Faraday Soc., 41,
, 1945.

LIBRIUM STATES OF Ti—H AND Zr—H SYSTEMS AT LOW PRESSURES

V. V. Sof'ina and *N. G. Pavlovskaya (Moscow)*

Summary

uilibrium states of the systems Ti—H and Zr—H have been investigated over the range 10^{-3} to 10^{-7} mm Hg. Isosteres, isotherms and isobars have been obtained for stems. From these it follows that equilibrium states in the Zr—H system are 130— higher or the pressures by 3—4 orders of magnitude lower than in the system Ti—H. heats of formation of titanium and zirconium hydrides have been calculated. They th the temperature, pressure and hydrogen concentration in the hydrides within owing limits: 19 to 44 kcal/mole for Ti—H and 29 to 42 kcal/mole for Zr—H. for the temperature dependence of the heats of reaction for various hydrogen rations have been presented for both systems.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960

ИНГИБИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ И СТРОЕНИЕ ИНГИБИТОРО

III. ИНГИБИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА

З. А. Синицына и Х. С. Багдасарьян

В предыдущей работе [1] методом ингибирования полимеризаци следована реакционность различных ароматических соединений по шению к метилакрилатному радикалу.

В настоящей работе исследована ингибированная полимеризаци нилацетата.

Экспериментальная часть

Методика. Экспериментальная часть работы заключалась в измерении нача скорости полимеризации в присутствии различных ингибиторов и в определени ней длины полимерных цепей вискозиметрическим методом. Методика исслед описана ранее [2].

Винилацетат дважды разгонялся на колонке (в куб и приемник добавлялся нат меди), затем в отсутствие воздуха подвергался предварительной фотополим ции, после чего мономер отгонялся в вакууме и хранился в холодильнике в п ствии нафтената меди.

Большинство ингибиторов (марки Кальбаум или «х. ч.») применялись без нительной очистки, за исключением антрацена и анилина. Антрацен очищался мацией в высоком вакууме. Анилин дополнительно очищался переводом его в кислую соль.

Средняя длина полимерных цепей P вычислялась по формуле [3]

$$P=2{,}57(100\,[\eta])^{1{,}40}\,,$$

где $[\eta]$ выражено в *дл/г*. Уравнение (1) получено для нефракционированных п ров при образовании полимерных молекул путем передачи цепи. Измерение вя производилось в растворе ацетона для различных концентраций полимера пр Характеристическая вязкость определялась линейной экстраполяцией величины к нулевой концентрации.

В табл. 1 собраны результаты опытов по полимеризации винилац

Таблица 1

Полимеризация винилацетата. Температура 50° С, концентрация мономера 10,5 *моль/л*, инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты

Концентрация инициатора 10^3 *моль/л*	$V\cdot10^6$ *моль/л, сек*	$[\eta]$ *дл/г*	$\frac{V}{\sqrt{c}}\cdot10^4$
17,00	572	1,510	4,39
8,50	418	1,515	4,54
4,25	294	1,515	4,50
2,25	212	1,520	4,47
0,55	106	1,510	4,49

Отношение скорости поли зации V к квадратному кор концентрации инициатора c ставляет постоянную вели Отсюда следует, что применя ся образец винилацетата об необходимой для кинетич измерений чистотой.

Зависимость $1/P$ от V/M^2, ставленная на рис. 1, выр ся прямой, параллельной ос цисс. Это значит, что в у нии

$$P=\frac{k_{\text{р}}nM}{\frac{1}{2}(1+\lambda)\,k_0n^2+k_{\text{м}}nM}$$

($k_{\text{р}}$, k_0, $k_{\text{м}}$ — константы скоростей реакций роста цепи, бимолекуля обрыва и передачи цепи через мономер, n и M — концентрации мерных радикалов и мономера, λ — доля реакции диспропорцион ния при взаимодействии полимерных радикалов между собой), $k_{\text{м}}nM$ значительно больше k_0n^2. Этот результат подтверждает д

о из авторов [4]. Точка пересечения прямой на рис. 1 с осью лат определяет величину отношения $k_м/k_р$. Эта величина равна $\cdot 10^{-3}$.

корость инициирования определялась при помощи дифенилпикрилзила. На рис. 2 изображена кривая хода полимеризации в присут- дифенилпикрилгидразила. Кривая показывает, что в начале про- реакция совсем не обнаруживается, затем через некоторый проме- к времени протекает с постоянно нарастающей скоростью, достигая орой стационарной величины, которая тельно меньше, чем скорость полиме- ции в отсутствие дифенилпикрилгидра- Вид кривой рис. 2 указывает на инги- ющее действие продукта взаимодействия илпикрилгидразила с поливинилацетат- радикалом. Сложный характер ингиби- его действия дифенилпикрилгидразила т некоторую неясность в определение сти инициирования. Мы считали, что индукционного периода (точка *a* на й рис. 2) соответствует израсходованию дифенилпикрилгидразила. В табл. 2 приведены величины индукци- о периода $t_{инд}$ для различных концентраций x дифенилпикрилгид- а. Хотя отношение $x/t_{инд}$ представляет постоянную величину, возможность систематической ошибки при определении скорости инициирования не исключается.

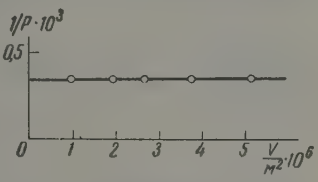
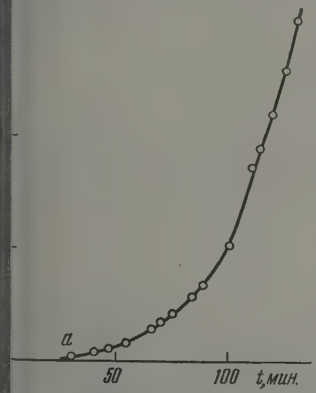


Рис. 1. Зависимость $1/P$ от V/M^2 при полимеризации винилацетата



. Кривая хода полимеризации цетата в присутствии дифенилпикрилгидразила

Согласно данным табл. 2 $V_{ин} = 3{,}33 \cdot 10^{-8}$ *моль/л.сек*. Константы скорости распада динитрила азоизомасляной кислоты, найденные различными авторами, несколько отличаются друг от друга. На основании своих и литературных данных ван-Хук и Тобольский [5] предлагают следующее выражение для константы скорости распада: $k_{расп} = 1{,}58 \cdot 10^{15} \exp(-30800/RT)$. Для 50° из этих данных следует $k_{расп} = 1{,}98 \cdot 10^{-6}$. Тогда для эффективности инициирования получим

$$f = \frac{V_{ин}}{2k_{расп} \cdot c} = \frac{3{,}33 \cdot 10^{-8}}{2 \cdot 1{,}98 \cdot 10^{-6} \cdot 17 \cdot 10^{-3}} = 0{,}50.$$

йствительности скорость инициирования, по-видимому, на $\sim 15\%$ ше (см. ниже); следовательно, $f \approx 0{,}6$, как и для других мономеров [6,7]. нные по ингибированной полимеризации винилацетата собраны л. 3.

еханизм ингибирования и определение кон- нт. Опытные данные обработаны по методу, предложенному ранее из авторов [8]. Этот метод заключается в вычислении из опытных х величин F и B согласно равенствам

$$F = \frac{1 - (VM_0/V_0M)^2}{VM_0/V_0M}, \tag{3}$$

$$B = \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)_{V/M^2}. \tag{4}$$

Здесь V и M — скорость полимеризации и концентрация мономера, M_0—те же величины в отсутствие ингибитора при той же скорости ини рования, P и P_0 — средняя длина полимерных цепей в присутствии отсутствие ингибитора при том же значении величины V/M^2. В усло наших опытов концентрации ин торов были малы, поэтому $M \cong$ Физический смысл величин F определяется равенствами

$$F = \frac{\alpha M_0}{V_0} \frac{k_x}{k_p} \frac{k_p^2}{k_0} x$$

и

$$B = \beta \frac{k_x}{k_p} \frac{x}{M}$$

Таблица 2

Индукционные периоды полимеризации винилацетата в присутствии дифенилпикрилгидразила. Концентрация инициатора $17 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*

Концентрация дифенилпикрилгидразила·10^4 *моль/л*	$t_{инд}$ секунды	$\frac{x}{t_{инд}} \cdot 10^8$
0	0	—
0,05	158	3,16
0,25	759	3,29
0,50	1514	3,30
0,50	1481	3,38
1,00	3098	3,23

Здесь k_p, k_0 и k_x — константы ск сти роста цепи, обрыва и взаим ствия полимерного радикала с и битором, x — концентрация ин тора. Величины α и β завися детального механизма ингиби ния, т. е. как от механизма первичной реакции взаимодействия поли ного радикала с молекулой ингибитора:

$$\sim\sim \dot{M} + HX \rightarrow \sim\sim MH + \dot{X},$$

или

$$\sim\sim \dot{M} + X \rightarrow \sim\sim M\dot{X},$$

так и от механизма реакций, в которые вступают радикалы $\dot{X}$ или $\sim\sim$

Из уравнений (5) и (6) следует

$$\frac{F}{B} = gL_0,$$

где L_0 — средняя длина кинетической цепи в отсутствие ингибитора той же скорости инициирования, а $g = \alpha/\beta$. Если коэффициент ре рации цепи q [8] близок к единице, т. е. если значительная часть рад лов $\dot{X}$ или $\sim\sim M\dot{X}$ вступают в реакцию с молекулами мономера, про жая кинетическую цепь, то величины α, g, а также β при механизме могут принимать значения, меньшие единицы. Если $q = 0$, то α, β заключены в пределах от 1 до 2 в зависимости от типа обрыва ки ческих цепей при взаимодействии радикалов $\sim\sim\dot{M}$, $\sim\sim M\dot{X}$ и $\dot{X}$ м собой. Таким образом для вычисления из опытных данных вели k_x/k_p по уравнениям (5) или (6) необходимо прежде всего опред или хотя бы оценить величину q. Это может быть сделано по ме предложенному в работе [8].

Как видно из табл. 3, хотя опытные значения F и B р чаются почти на два порядка, отношение F/B для всех ингиби представляет постоянную величину $14{,}5 \cdot 10^3$ ($\pm 4\%$). Так как L_0 — стоянная величина, поскольку все опыты проводились при постоя скорости инициирования, то отсюда из уравнения (7) следует постоя g для всех исследованных ингибиторов. Для определения абсолю значения g заметим, что $L_0 = V_0/V_{ин}$. Так как $V_0 = 572 \cdot 10^{-6}$ *моль/л* а $V_{ин} = 3{,}33 \cdot 10^{-8}$ *моль/л·сек*, то $L_0 = 17100$ и $g = 0{,}85$ ($\pm 4\%$). Пол ное значение g, меньшее единицы, допускает формальный вывод, $q > 0$,

Таблица 3

Ингибированная полимеризация винилацетата в массе; температура 50° С; концентрация динитрила азоизомасляной кислоты $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*

Ингибитор	Концентрация ингибитора 10^3 *моль/л*	$V \cdot 10^6$, *моль/л.сек*	P	$B = \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right) \cdot 10^{-3}$	F	$\frac{F}{B} \cdot 10^{-3}$	$\frac{k_x}{k_p}$
нгибитора	—	572	2900	—	—	—	—
бензол	0,194	9,81	224	4,13	58,2	14,1	11,2
итробензол	0,0225	13,8	314	2,83	41,3	14,5	66,0
итробензол *	0,010	25,5	—	—	—	—	—
итробензол *	0,025	10,1	277	3,26	—	—	68,5
итробензол *	0,050	5,04	150	6,32	—	—	66,4
тробензол	0,005	10,4	238	3,85	55,0	14,3	404,0
рофенол	0,170	13,0	307	2,91	44,1	15,1	9,07
ротолуол	0,115	16,6	368	2,38	34,5	14,5	10,8
роанилин	0,300	13,5	314	2,84	4?,2	14,8	4,97
робензойная кис- л *	0,09	6,91	217	4,26	—	—	24,9
л	21,1	406	—	—	0,69	—	0,0012
лол	21,2	375	—	—	0,88	—	0,0015
бензол	20,0	348	239	0,073	1,03	14,1	0,0019
м-толуол	10,9	423	—	—	0,62	—	0,0021
итрил	7,92	380	—	—	0,84	—	0,0039
нитрил	6,20	406	—	—	0,69	—	0,0041
фенон	11,4	182	—	—	2,82	—	0,0091
	19,2	88,3	—	—	6,32	—	0,012
ин	13,3	102	1380	0,38	5,43	14,4	0,015
ин	15,2	92,0	—	—	6,06	—	0,015
иланилин *	17,8	266	2900	—	—	—	
иламин *	9,84	116	1650	0,26	—	—	0,014
фенон	2,34	244	2085	0,135	1,92	14,2	0,030
стый бензоил	6,98	76,7	1192	0,49	7,05	14,4	0,037
цен	0,149	6,64	160	5,91	86,2	14,5	20,9
трен	0,0995	286	2420	0,108	1,51	14,0	0,57
лин	0,44	265	2145	0,121	1,70	14,1	0,144
лин	0,87	146	1700	0,246	3,65	14,8	0,148
ил	2,50	251	—	—	1,84	—	0,027

Опыты поставлены с образцом винилацетата, для которого $V_0 = 471$ *моль/л·*

Коэффициент m в уравнении $v = kc^m$ равен 0,584. Это указывает на присут- ингибирующих примесей в данном образце винилацетата. Измерение вязкости еров, полученных при полимеризации этого образца, показало, что эти при- е снижают молекулярного веса полимера.

сли, однако, коэффициент регенерации цепи для рассматриваемых реакций был бы больше нуля, то следовало ожидать различных зна- q для различных ингибиторов; следовательно, и постоянство g F/B) не имело бы объяснения. Поэтому мы полагаем, что для всех дованных нами ингибиторов $q = 0$ и $g = 1$; полученное нами не- ько меньшее значение g следует, по-видимому, приписать небольшой матической ошибке при определении скорости инициирования.

сли $g = 1$ и $q = 0$, то для всех исследованных ингибиторов или $\beta = 1$ или $\alpha = \beta = 2$. Наши данные удовлетворяют второму условию, ледует из результатов опытов, поставленных при различных концен- ях ингибиторов. На рис. 3 представлена зависимость F от концен- ии ингибитора для нафталина и анилина. Для этих ингибиторов точки т на прямых, выходящих из начала координат, откуда следует уравнение (5)], что α — постоянная величина во всей области приме- ихся концентраций ингибиторов. Так как при $x \to 0$, α равна 2 (по- ку $q = 0$) [4], то. очевидно, $\alpha = 2$ и для применявшихся концен-

траций ингибитора. Отсюда следует, что и $\beta = 2$. Так как зависим F от x исследована для ингибиторов, принадлежащих к двум различ классам — углеводороды и производные бензола, то равенства $\alpha = \beta$ имеют общее значение.

Таким образом мы приходим к следующим выводам относительно тального механизма ингибирования. Каждая молекула ингибитора о вает две кинетические цепи ($\alpha = 2$), реген ция цепей не происходит ($q = 0$), полимер молекулы образуются в результате реакции пропорционирования ($\beta = 2$).

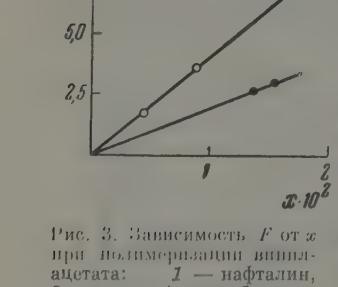


Рис. 3. Зависимость F от x при полимеризации винилацетата: 1 — нафталин, 2 — анилин (масштаб по оси абсцисс уменьшен в 10 раз, по оси ординат — в 2 раза)

Теперь можно определить величины по формуле (6) или по формуле (5). Вто метод требует знания величины $k_р/k_0^{1/2}$. винилацетата эта величина не может быть ределена обычным образом, т. е. из завис сти $1/P$ от V/M^2, так как в данном сл P не зависит от V (рис. 1). Однако. k можно определить из средней длины кин ческих цепей согласно равенству

$$L_0 = \frac{V_0}{V_{ин}} = \frac{M_0^2 (k_р/k_0^{1/2})^2}{V_0}.$$

Величина L_0 определяется из уравнения (7), считая, $g = 1$ и $F/B = 14,5$ Подставив численные значения $M_0 = 10,5$ и $V_0 = 572 \cdot 10^{-6}$, получим

$$V_{ин} = 3,95 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л·сек}$$

и

$$(k_р/k_0^{1/2})_{50°} = 0,274 \text{ (л/моль сек)}^{1/2}.$$

В табл. 3 приведены значения $k_х/k_р$, вычисленные по формуле В тех случаях, когда P не определялось, $k_х/k_р$ вычислялось по муле (5).

Обсуждение результатов

Полученное нами значение для $k_р/k_0^{1/2}$ для 50° практически совпа с данными [9,10]. В работе [8] по данным [11] была вычислена вели $k_р/k_0^{1/2}$ для 60°. Полученное значение 0,30 — 0,33 хорошо согласу с найденной в настоящей работе величиной 0,27 для 50°. Велич $k_х/k_р$ для нитробензола, *п*-нитротолуола, *м*-динитробензола и трин бензола при 50° хорошо согласуются со значениями $k_х/k_р$, получен в работах [12,13].

Ароматические углеводороды располагаются в следующий ряд возрастающей реакционности (в скобках указаны величины $k_х$ толуол (0,0012) < ксилол (0,0015) < дифенил (0,027) < нафталин (0,14 < фенантрен (0,57) < антрацен (20,9).

Для производных бензола значения $k_х/k_р$ возрастают в следу ряду: толуол (0,0012) < бромбензол (0,0019) < бромтолуол (0,0021) лунитрил (0,0039) < бензонитрил (0,0041) < ацетофенон (0,0091) < ф (0,012) < дифениламин (0,014) < анилин (0,015) бензофенон (0,03 < хлористый бензоил (0,037) < нитробензол (11,2).

Как видно из этого ряда, введение в фенильное кольцо как электр акцепторных, так и электронодонорных заместителей усиливает и бирующее действие.

Все нитросоединения являются эффективными ингибиторами пол ризации винилацетата. Введение каких-либо заместителей в нитробе

зывает влияние на величину k_x/k_p. При этом влияние заместителей итробензоле подчиняется правилу Гаммета, как это было ранее новлено для случая полимеризации метилакрилата. На рис. 4 пане- а зависимость $\lg k_x/k_p$ от констант Гаммета σ. На прямую Гаммета адают также *m*-динитробензол, *n*-динитробензол и симметричный три- робензол, если k_x/k_p для этих соединений разделить на число нитро- пп и для константы σ симметричного тринитробензола принять ренное значение константы σ для *м*-NO_2, т. е. величину 1,42. Кон- та ρ равна 0,76. В случае полимери- ии метилакрилата константа для мета- ещенных равна $+0{,}80$, для паразаме- ных равна $+0{,}75$.

Сравнение констант k_x/k_p для винил- ата и метилакрилата [1] показывает значительно бо́льшую реакционность ивинилацетатного радикала. Константа 0° для метилакрилата равна 1000 [2], винилацетата 1590 *; расчет показы- , что k_x для поливинилацетатного ради- а на 3—4 порядка больше, чем для лакрилатного радикала, что согласует- с расположением этих мономеров в радикальной реакционности [15].

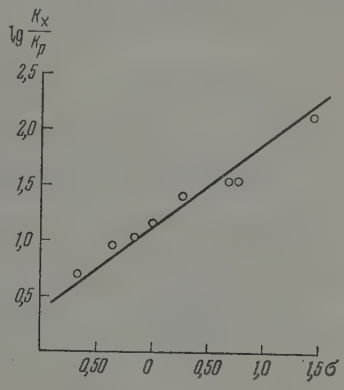
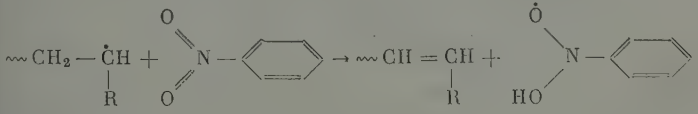
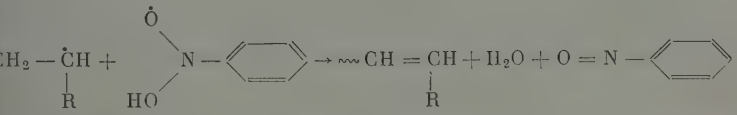


Рис. 4. Зависимость $\lg k_x/k_p$ от констант Гаммета σ

Рассмотрим теперь химизм реакций бирования нитросоединениями. Вели- а k_x/P_p для нитробензола на три по- ка больше, чем для других замещенных ола, поэтому следует предположить, химизм взаимодействия полимерного радикала с нитросоединениями , чем с другими замещенными бензола. Возможна или реакция при- инения к атомам кислорода нитрогруппы [16], или реакция перехода а водорода от полимерного радикала к атому кислорода нитрогруп- 1]:

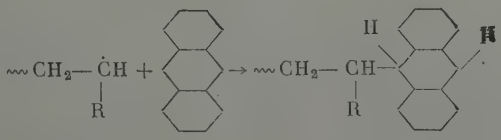


лее



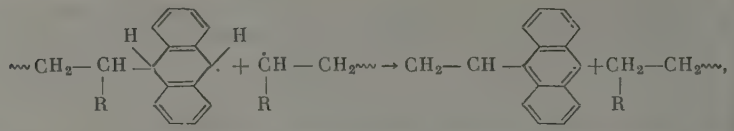
реакции приводят к образованию полимерных молекул по механизму ропорционирования в согласии с кинетическими данными и данными лине полимерных цепей.

заимодействие полимерных радикалов с замещенными бензола и атическими углеводородами, по-видимому, протекает по механизму оединения к ароматическому кольцу, например,



Вычислено по уравнению $k_p = 1{,}13 \cdot 10^6 \exp(-4200/RT)$, полученного из кри- кого анализа опытных данных [14].

с последующей реакцией:



приводящей к образованию полимерных молекул по механизму дисп порционирования. Аналогичным образом, по-видимому, реагируют и мещенные бензола.

Выводы

1. Каждая молекула ингибитора обрывает две кинетические це регенерация цепей не происходит, каждая кинетическая цепь приво к образованию одной полимерной молекулы.

2. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители усилива реакционность фенильного кольца по отношению к поливинилацетатн радикалу.

3. Величина k_x/k_p для нитробензола на три порядка больше, чем д других производных бензола. Влияние заместителей в нитробензоле п чиняется правилу Гаммета, $\rho = 0{,}76$.

4. Реакционность поливинилацетатного радикала на 3—4 поря превосходит реакционность полиметилакрилатного радикала.

5. Методом ингибированной полимеризации найдено, что для вин ацетата при 50° $k_p/k_0^{1/2}$ равно 0,275.

Поступила
23.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян. Ж. физ. химии, 32, 2 1958.
2. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 1319, 1
3. N. Furman, R. Mesrobian, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3281, 195
4. Х. С. Багдасарьян. Ж. физ. химии, 18, 294, 1944.
5. J. van Hook, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 779, 1958.
6. L. Arnett, J. Peterson, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2031, 1952.
7. J. Bevington, Trans. Faraday Soc., 51, 1392, 1955.
8. Х. С. Багдасарьян. Ж. физ. химии, 32, 2614, 1958.
9. M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart, J. A Chem. Soc., 71, 2610, 1949.
10. H. Kwart, H. Broadbent, P. Bartlett, J. Amer. Chem. S 72, 1060, 1950.
11. P. Allen, F. Merett, J. Scanlan. Trans. Faraday Soc., 51, 95, 1955.
12. P. Bartlett, H. Kwart, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1051, 1950.
13. P. Bartlett, H. Kwart. J. Amer. Chem. Soc., 74, 3969, 1950.
14. Х. С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН С Москва, 1958, стр. 117.
15. Х. С. Багдасарьян. Ж. физ. химии, 23, 1375, 1949.
16. G. Hammond, P. Bartlett, J. Polymer Sci., 6, 617, 1951.

THE INHIBITING EFFECT AND THE STRUCTURE OF INHIBITORS

III. THE INHIBITED POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE

Z. A. Sinitsyna and *Ah. S. Bagdasaryan* (*Moscow*)

Summary

Each molecule of the inhibitor terminates two kinetic chains; regeneratic the chains does not occur, each chain leading to the formation of a single polymer mole Electron donor and electron acceptor derivatives enhance the reactivity of the ph ring with respect to the polyvinylacetate radical. The value of k_x/k_p for nitrobe is three orders of magnitude greater than for the other derivatives of benzene. The su tuent effect in nitrobenzene obeys the Hammett rule, $\rho = 0.76$.

The reactivity of the polyvinylacetate radical is by 3—4 orders of magnitude gr than that of the polymethylacrylate radical. By the method of inhibited polymeriz it was found that $k_p/k_0^{1/2}$ at 50° is 0.275.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 5

АНОДНОЕ ПАССИВИРОВАНИЕ БЕЛОЙ ЖЕСТИ В РАСТВОРАХ НАТРИЕВОЙ ЩЕЛОЧИ

А. И. Левин, М. Е. Простаков и В. П. Кочергин

При электрохимическом производстве белой жести наиболее широкое менение нашло химическое пассивирование ее поверхности при 80— в щелочных растворах хромата натрия с добавкой некоторых органи- их смачивателей *. Пассивирование белой жести повышает ее корро- ную устойчивость [1, 2] и делает этот материал более пригодным для товления консервной тары. Однако упомянутый способ пассивирова- олова позволяет получать поверхностные пленки толщиной не боль- ем 20—40 Å; анализ растворов-пассиваторов, содержащих органи- ие смачиватели, весьма сложен. Кроме того, при осуществлении про- а пассивирования необходимы затраты для поддержания высокой ературы растворов.

Пассивные пленки значительной толщины можно получить [3, 4] тым нагреванием олова на воздухе при температуре не выше 200° С, кже при анодной обработке металла в водных щелочных растворах ичной концентрации. При этом, однако, было установлено, что при олжительной анодной обработке на олове образуются окрашенные ивные пленки, способные растворяться в сильных кислотах и щелочах, бные пленки достаточно устойчивы только в разбавленных агрессив- средах. В связи с этим особый практический интерес представляют ки, получаемые путем кратковременной (не более 2—5 сек.) анодной ботки олова в щелочной среде. В таком случае удается наблюдать енно эластичные, плотные пассивные пленки, хорошо защищающие ю жесть от растворения в различных агрессивных средах [3].

литературе отсутствуют достаточные сведения о механизме электро- ческого (анодного) пассивирования белой жести и зависимости этого есса от основных факторов электролиза. В последнее время появи- некоторые данные, характеризующие особенности анодного пасси- вания железа в растворах серной кислоты [6]. При этом было пока- что время пассивирования металла обратно пропорционально плот- и тока, т. е.

$$(I - I_0)\tau = k.$$

τ — время пассивирования; I_0 — минимальная анодная плотность для начала пассивирования; I — анодная плотность тока ($I > I_0$); I_0) — часть анодной плотности тока, идущей на образование фазово- кисного слоя; k — константа, выражающая собой количество элек- ства, необходимое для образования окисного слоя такой толщины, которой начинается процесс пассивирования.

собый интерес представляют исследования пассивности на железе, ще и легких металлах, осуществленные Б. Н. Кабановым [7]. Автор вал на нескольких характерных примерах существование связи между

* Некоторые авторы [5] предлагают вводить в указанный раствор соду и три- йфосфат.

пассивным состоянием металла и присутствием кислорода на его пове ности.

В данном исследовании была изучена зависимость времени анод пассивирования белой жести от анодной плотности тока, концентра натриевой щелочи и ее температуры. Полученные результаты предс ляют несомненный интерес для практики скоростного анодного пасс рования белой жести, получаемой в агрегатах непрерывного электро мического лужения.

Экспериментальная часть

Для выполнения намеченных исследований был использован комм торный метод, который, как известно, состоит в переменном, с боль частотой, переключении исследуемого электрода к питающей либо и рительной цепи, чем достигается измерение потенциала электрода выключенном внешнем токе.

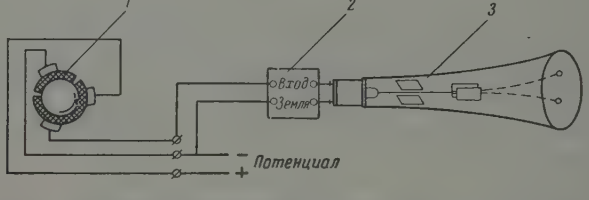


Рис. 1. Схема коммутаторной установки: *1* — разрезной медный коллектор коммутатора; *2* — усилитель осциллографа ЭО-7; *3* — катодно-лучевая трубка

Общеизвестно, что момент образования на поверхности металла спл ных пассивных пленок отмечается резким скачком потенциала на гран металл — раствор. Этот скачок потенциала на границе олово—щелоч раствор (при образовании пассивной пленки) измерялся катодным циллографом [8] ЭО-7 с использованием коммутатора.

Общая схема установки для исследований изображена на рис. 1.

Электролитическая ячейка для определения времени пассивирова представляла собой стеклянный сосуд объемом 100 *мл*, помещенны термостат для поддержания постоянства температуры раствора. В занном сосуде с раствором щелочи в качестве анода использовалась бе жесть, к которой подводился электрод сравнения; катодом служила тиновая пластинка.

На экране катодно-лучевой трубки осциллографа при подключе ее в цепь, как показано на рис. 1, наблюдалось раздвоение изображе пучка электронов на две светящиеся точки. Процессу пассивации спо ствовало увеличение анодной плотности тока. Во многих случаях при стижении некоторой плотности тока происходил внезапный переход э трода в пассивное состояние. По мере изменения анодной плотности т а следовательно, и потенциала оловянного электрода расстояние ме точками на экране сокращалось, но при достижении пассивного состоя олова отмечалось резкое удаление точек друг от друга.

Образцы белой жести погружались в раствор под током при включе их в цепь катодно. Далее, после кратковременной (2—3 сек.) като обработки при помощи перекидного ключа образцы включались в це качестве анодов.

В настоящем исследовании было определено время от момента вкл ния образцов анодно до момента наступления пассивного состояния ол Результаты определения времени пассивирования белой жести приве

ис. 2 и 3. На рис. 2 показано время пассивирования белой жести в рас-
ах натриевой щелочи, содержащих 5, 10 и 20 *г/л* NaOH от изменения
ной плотности тока при 30°. Из рис. 2 следует, что по мере повышения
ствоpe содержания натриевой щелочи для пассивирования олова с
й и той же скоростью необходимо соответствующее увеличение анод-
плотности тока. Такое действие, по-видимому, тесно связано с воз-
анием перенапряжения кислорода при повышении в растворе кон-
рации натриевой щелочи. Отсюда вытекает, что для осуществления
остного анодного пассивирования белой жести целесообразно исполь-
ть разбавленные растворы натриевой щелочи (0,5—1% NaOH). Как
зал опыт, в не очень крепких растворах щелочей пассивное состояние,
кающее при больших плотностях тока, сохраняется и при низких
ностях тока.

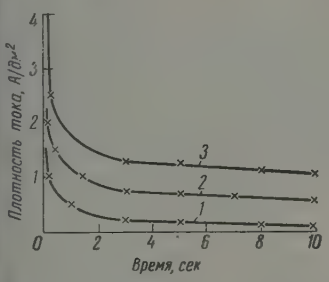


Рис. 2. Зависимость времени пассивации олова от плотности тока при температуре 30° С и различной концентрации натриевой щелочи в растворе: *1*—5 *г/л* NaOH; *2*—10 *г/л* NaOH; *3*—20 *г/л* NaOH

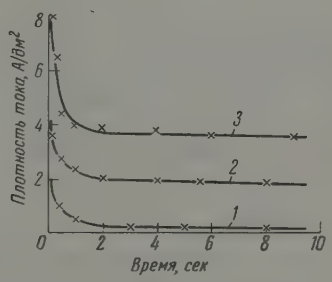


Рис. 3. Зависимость времени пассивации олова от плотности тока при различных температурах в растворе едкого натрия концентрации 5 *г/л*: *1*—30° С; *2*—50° С; *3* — 70° С

а рис. 3 приведено время пассивирования белой жести в растворе
NaOH при изменении анодной плотности тока и температуры раство-
з рис. 3 следует закономерное сокращение времени пассивирования
при соответствующем уменьшении температуры щелочного раство-
а основании этого положения можно заключить, что для осуществле-
коростного электрохимического производства стойкой против агрес-
х сред белой жести анодное пассивирование ее необходимо осущест-
в разбавленных щелочных растворах, содержащих 0,5—1% NaOH,
температуре не выше 30°.

кая обработка поверхности олова позволяет получить оксидные
и толщиной от 30 до 200 Å (в зависимости от применяемой плотности
времени пассивирования). Оптические исследования толщины пас-
х пленок показали, что электрохимическая пассивация белой жести
тавляет значительно большие возможности в варьировании толщины
бционных слоев (пленок), а следовательно, и их устойчивости про-
оррозии.

тановленные зависимости скорости пассивирования белой жести
личных факторов электролиза наиболее хорошо согласуются с ме-
мом пассивности, названным Б. В. Эршлером [9] электрохимическим.
род, адсорбируясь на поверхности металла, создает двойной элек-
кий слой, жестко связанный с металлом и направленный отрица-
й стороной наружу. Полный скачок потенциала металл — раствор
ся при этом неизменным. Следовательно, появление дополнитель-
скачка потенциала со стороны твердой фазы должно иметь следстви-
ное ему по величине (и пропорциональное количеству адсорбиро-
о кислорода) уменьшение скачка потенциала в жидкой фазе, т. е.

между оловом и раствором. Аналогичная картина электрохимичес пассивирования была обнаружена ранее в щелочных растворах на ж ном [10] и кобальтовом [11] электродах.

В заключение следует заметить, что в настоящем исследовании а ного пассивирования белой жести в щелочных растворах, как и в и дованиях анодного пассивирования железа в растворах серной кисл отмечается обратная зависимость между временем пассивирования и а ной плотностью тока. Определенная графически минимальная плотн тока I_0 имела значение 0,15 А/$дм^2$ и константа $k = 0{,}30$.

Выводы

Проведенное исследование позволяет сделать вывод о полной пр ности скоростного метода электрохимического пассивирования ол разведенных растворах натриевой щелочи. Время пассивирования б жести соответственно сокращается при уменьшении температуры ра ра до 30° от содержания в нем едкого натра до 0,5—1%. Коррозионны пытания показали, что стойкость электролитически пассивированно лой жести в средах, содержащих сернистые соединения, значите выше, чем коррозионная стойкость жести, пассивированной химиче путем.

Уральский институт металлов
Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова, Свердловск

Поступил
23.VII.19

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Виткин, Белая жесть, Москва, Металлургиздат, 1951.
2. E. Hedges, Stahl und Eisen, № 5, 227, 1956.
3. C. Britton, Métaux (Corros-inds.), **30**, № 355, 1957.
4. И. Тейнде, А. Хрбек, Hutnicke Listy, 12, 329, 1957.
5. G. Klauser, Materials and Methods, **26**, 97, 1947.
6. I. Frank, Z. Naturforsch., **4**, 378, 1949.
7. Б. Н. Кабанов, Тр. II конференции по коррозии металлов, т. II, ст 1943.
8. Дж. В. Джонсон, Успехи физ. наук, **12**, 691, 1932; Б. Н. Каба «Современные физико-химические методы хим. анализа», сб. под. ред. Шук вып. II, стр. 55, 1935.
9. Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, **14**, 357, 1940, Докл. АН СССР, **37**, 258 1942.
10. Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис, Ж. физ. химии, **22**, 995, 1946; АН СССР, 58, 1685, 1947; С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов, Ж химии, **22**, 513, 1948.
11. А. Муртазаев, Тр. Среднеаз. ун-та (химия), вып. 15, 1951; вып. 2 1952.

ANODIC PASSIVATION OF TIN PLATE IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTIO

A. I. Levin, M. E. Postakov and *V. P. Kochergin (Sverdlovsk)*

Summary

The investigation showed that the method of rapid electrochemical passivation is ineffective in dilute sodium hydroxide solutions. The time for passivation of tin correspondingly decreases with fall in temperature to 30°C and decrease in the sodiu roxide content to 0.5 — 1%. Corrosion tests have shown that the resistance of tin p media containing sulfur compounds is considerably greater than that of tin plate vated chemically.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XIV 1960 № 5

ВОПРОСУ О ПОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЭЛЕКТРОДА ОТ ПАССИВНОГО К АКТИВНОМУ СОСТОЯНИЮ

Я. М Колотыркин

работах [1—9], посвященных исследованию механизма пассива- природы пассивного состояния железного электрода, большое вни- уделяется рассмотрению поведения электродного потенциала при де электрода от пассивного к активному состоянию. В этих работах етко установлено, что условия активации и поведение электрод- отенциала при переходе от пассивного к активному состоянию су- нно зависят от наличия или отсутствия в растворе окислителя величины pH раствора [8, 9] и значения исходного потенциала [9], тором выдерживался электрод перед началом активации. В раство- окисляющих кислот, таких, например, как серная, выключение зующего анодного тока приводит к самопроизвольному смещению иала пассивного железного электрода в отрицательную сторону чений, соответствующих активному состоянию металлической по- сти [7, 9]. При этом в начальный период наблюдается почти линей- менение потенциала со временем, которое сменяется затем задерж- меющей тем большую продолжительность, чем выше (положитель- исходное значение потенциала. По истечении некоторого времени ает скачкообразное смещение потенциала в отрицательную сторо- значений, соответствующих активному состоянию электрода. Для ра с заданным значением pH указанная задержка наблюдается при одном и том же потенциале, который в работах немецких ав- идентифицируется с потенциалом пассивации и получил специальное ие «фладе потенциала». При этом имеется в виду [4], что при по- алах, лежащих отрицательнее этого значения, устойчивым являет- ивное состояние металлической поверхности, а при потенциалах, их положительнее, — пассивное состояние.

растворах окисляющих кислот, таких, например, как азотная кис- выключение анодного тока не приводит к самопроизвольной акти- железного электрода [5, 9]. В этом случае активация может быть а или поляризацией электрода внешним катодным током или кон- ованием запассивированного образца с активным (незапассивирован- бразцом. При этом активация наступает только в том случае, если на приложенного катодного тока превосходит некоторое крити- значение: токи меньшей величины вызывают только незначительное ие потенциала в отрицательную сторону, не активируя электрода. о очередь, контактная активация также может произойти только м условии, если соотношение поверхностей активного и пассивного а металла превосходит некоторую критическую величину [9], ую к 10^{-4}. Если это условие не соблюдается, то контактирование ит не к активации пассивного образца, а к пассивации активного. о, даже при сохранении перечисленных условий, для наступления ции необходимо, чтобы потенциал электрода был доведен (катод- ком или контактированием с активным образцом) до определенного ия, близкого по величине к «фладе потенциалу». При выключении

катодной поляризации или прекращения контактирования при п
циалах, лежащих положительнее этого значения, потенциал элект
возвращается к исходному значению. В том случае, однако, если к
ный ток или контактирование выключаются при потенциале, леж
несколько отрицательнее «фладе потенциала», дальнейшая актив
электрода продолжается самопроизвольно.

При интерпретации полученных результатов Бонгофер и его со
ники исходят из развитого ими представления, согласно которому п
вация металла является результатом образования на его поверхн
фазовой окисной пленки. При этом имеется в виду, что появление т
пленки приводит к изменению природы коррозионного процесса. Ид
на активной поверхности коррозионный процесс ионизации атомов м
ла и выделения эквивалентного количества водорода прекращает
вместо этого происходит заметно более медленное растворение оки
слоя в электролите [8]. Авторы считают, что такое полное прекращ
нормального коррозионного процесса при наличии проводящего эле
ны поверхностного слоя между железом и электролитом, который
деляет теперь электрохимическое поведение металла, и является о
ной характеристикой пассивности. Оно принципиально отличает
замедления коррозии под действием ингибиторов, когда речь ид
уменьшении скорости одной или нескольких из сопряженных реа
составляющих нормальный процесс растворения.

Основываясь на этих представлениях, Бонгофер и его сотруд
считают, что протекающий при активации катодный ток расход
на восстановление слоя окислов, толщину которого можно, по их мн
определить по количеству электричества, необходимого для активаци

Исходя из этих представлений, были предприняты неоднократны
пытки объяснить природу «фладе потенциала» [5, 9, 10], рассмат
его как термодинамическую величину, соответствующую образо
пассивирующего окисла на поверхности железа, которые, однако, н
вели к успеху.

Исследования, проведенные в последнее время в нашей лабора
с хромовым, никелевым и стальным электродами, показали, что эле
химическое поведение этих металлов при анодной пассивации в к
растворах электролитов во многом сходно с поведением железа [11
Сходство это заключается прежде всего в том, что во всех этих сл
состояние металлической поверхности в широкой области поляриз
в которой устойчивым является пассивное состояние, не остается
менным, а закономерно меняется с потенциалом. Анализ резуль
полученных в этих исследованиях, привел нас, однако, к заключени
пассивация никеля,хрома и нержавеющей стали не сопровождается
зованием на их поверхностях фазовых окисных слоев, а сводится к
тическому торможению анодной реакции в результате изменения с
ния электродной поверхности со временем и потенциалом,вызываемо
сорбционно-химическим взаимодействием ее с кислородом воды и ани
электролита. Каждому потенциалу, лежащему в области пасси
соответствует определенное состояние металлической поверхност
рактеризуемое определенной величиной перенапряжения анодной
ции. При сохранении данного состояния неизменным зависимост
рости растворения от потенциала и в этом случае характеризуется об
тафелевской прямой, аналогично тому, как это имеет место на акт
незапассивированной поверхности.

Основываясь на этих представлениях и результатах эксперим
ных наблюдений, можно сделать вывод, что потенциал активации
не термодинамическое, а чисто кинетическое происхождение.

Для того чтобы этот вывод сделать более убедительным, расс
поведение электродного потенциала в процессе активации металли
поверхности. Естественно, что при этом необходимо прежде всег

во внимание характер зависимости устойчивой скорости растворения потенциала. Для стального электрода в растворе кислоты такая зависть схематически может быть выражена кривой *abcdefh*, приведенной лс. 1 [12] *. Согласно этому рисунку на первой стадии пассивации ток кривой *bc*) устойчивая скорость уменьшается с потенциалом по ненциальному закону. Нетрудно видеть, что наличие такой, неой для анодных реакций, зависимости исключает возможность самовольного поддержания стационарного потенциала металла в этой ти поляризации **. Действительно, если учесть, что скорость катодреакций, компенсирующих переход металла в ионное состояние при произвольном его растворении, меняется с потенциалом по аналому закону, то нетрудно видеть, что потенциал в этом случае может ть устойчивое значение только в той области поляризаций, где чивая скорость растворения возрастает с потенциалом. Как видно сунка, такому условию удовлетворяют области поляризации, соотвующие активному состоянию (участок *ab*) или состоянию перепасии (участок *fh*), а также узкий интервал потенциалов, помеченный сунке буквами *cd*. Область поляризации, в которой имеет место шение величины устойчивой скорости с потенциалом (участок кри*c*), соответствующую наименьшей стабильности потенциала саморяющегося металла, в дальнейшем условимся называть областью йчивого состояния. Как будет показано ниже, наличие такой об определяет в значительной степени поведение потенциала в про самоактивации электрода.

итывая эти результаты, рассмотрим поведение потенциала пассивлектрода после выключения анодного тока.

оответствии с результатами, полученными нами для хрома, за время жительной поляризации металла в области перепассивации или кой к ней области, например при потенциале φ_1, у его поверхности ются собственные ионы металла различных степеней окисления в шении, удовлетворяющем окислительно-восстановительному равю [13]:

$$Me^{+(m+n)} + me \underset{\overleftarrow{i}_R}{\overset{\overrightarrow{i}_{ox}}{\rightleftarrows}} Me^{+n}. \qquad (1)$$

ультате протекания окислительно-восстановительных переходов нет некоторый ток обмена $i_0 = \overrightarrow{i}_{ox} = \overleftarrow{i}_R$, который в общем случае димо учитывать в балансе зарядов, обеспечивающем устойчивость иала во времени

$$i_x = i_{Me} + (\overrightarrow{i}_{ox} - \overleftarrow{i}_R), \qquad (2)$$

— внешний анодный ток и i_{Me} — скорость растворения металла ицах электрического тока.

видно, что в стационарных условиях, когда $\overrightarrow{i}_{ox} = \overleftarrow{i}_R$, $i_{Me} = i_x$. м далее, что предельный ток восстановления окислительной комы (пунктир на рис. 1) $\overrightarrow{i}''_{ox} < i_{Me}$ и, следовательно, что потенциал зуемого электрода во всех случаях будет определяться кинетикой и растворения.

---

* а рис. 1 точка *f* пропущена, за нее следует принимать точку перехода от однейного участка к другому на отрезке кривой *eh*.

** при условии отсутствия посторонних окислительно-восстановительных реакчет которых может поддерживаться ток обмена, превосходящий по своей устойчивую скорость растворения металла в рассматриваемой области ций.

При выключении анодного тока ($i_x = 0$) баланс зарядов, получае и отдаваемых электродом, должен нарушиться, что неизбежно прин к смещению потенциала в сторону отрицательных значений и к сд равновесия (1) в правую сторону. Допустим далее, что в резуль такого сдвига скорость восстановления окислительной компоненты стигнет своего предельного значения $\vec{i}^{n}_{ox}$ (обозначенного на рис. 1 рез τ^{n}_{ox}), в то время как скорость окисления восстановительной ко ненты уменьшится до $\overleftarrow{i'}_{R}$.

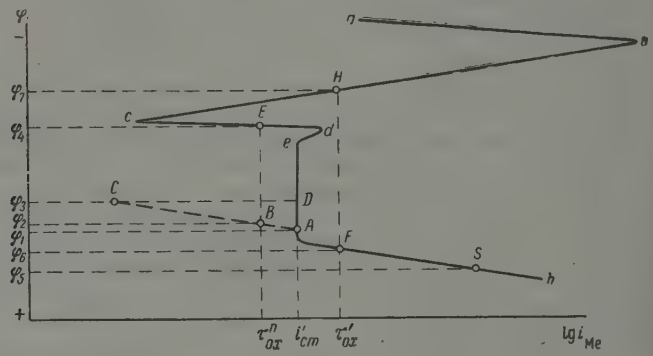


Рис. 1

Если следовать нашему представлению об активационном механ пассивации и учитывать медленность соответствующих процессов выключение анодного тока должно приводить также к уменьшению чины i_{Me} в соответствии с кривой AC.

Очевидно, что смещение потенциала будет продолжаться до тех пока не установится равенство (3) (точка B):

$$i_{Me} = \vec{i}^{n}_{ox} - \overleftarrow{i'}_{R}.$$

В условиях, когда величиной $\overleftarrow{i'}_{R}$ можно пренебречь,

$$i_{Me} = \vec{i}^{n}_{ox}$$

Нарушение этого равенства вследствие увеличения скорости раст ния за счет активации поверхности ($i_{Me} \rightarrow i_{ст}$) * или вследствие у шения $\vec{i}^{n}_{ox}$ за счет обеднения раствора окислительной компонентой дет тормозиться соответствующим смещением потенциала в сторону цательных значений. В том случае, когда концентрация окислите компоненты сохраняется постоянной, скорость дальнейшего изме потенциала однозначно будет определяться скоростью активации по ности. Очевидно, что активация поверхности и смещение потенциа дут происходить тем быстрее, чем больше будет разность между $i_{ст}$ **.

* Через $i_{ст}$ обозначается скорость устойчивого растворения металла при потенциале, определяемая потенциостатической кривой *abcdefh*, а через $i'_{ст}$ рость устойчивого растворения в интервале потенциалов, соответствующем пол участка *ef* той же кривой (рис. 1).

** Очевидно, что всякое колебание в величине $\vec{i}^{n}_{ox}$, вызываемое изменением у диффузии, неизбежно должно приводить к изменению скорости смещения поте в сторону отрицательных значений.

ри достижении потенциала φ_4 (точка E) скорость устойчивого раство-
я сделается равной скорости восстановления окислительной компо-
ы и дальнейшее смещение потенциала может быть вызвано только
ьшением $\vec{i}^{n}_{ox}$. Нетрудно видеть, однако, что тако смещение потен-
а неизбежно должно приводить в этом случае также и к уменьшению
ины $i_{ст}$ в соответствии с ходом поляризационной кривой на участке
результате изменение потенциала в этом интервале значений должно
наиболее медленным, что может быть принято за задержку на $\varphi - t$
ой.

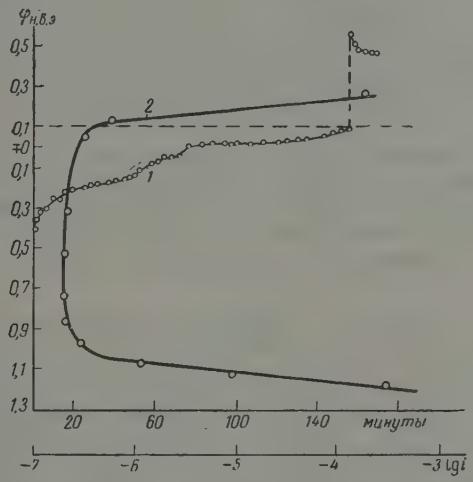


Рис. 2. *1* — изменение электродного потенциала в процессе самоактивации хромового электрода в растворе 0,1 N H_2SO_4 50°; *2* — зависимость устойчивой скорости растворения хрома от потенциала в тех же условиях

кое медленное изменение потенциала может продолжаться только
пор, пока не будет достигнуто значение, соответствующее положе-
точки C *. Отрицательнее этого значения величина $i_{ст}$ снова будет
пировать над i^{n}_{ox}.

скольку разница между этими величинами должна возрастать да-
ень быстро, последующее смещение потенциала должно происхо-
с большим ускорением и процесс активации будет осуществляться
ы автокаталитически **.

к видно из рис. 2, сходное поведение потенциала наблюдалось нами
моактивации хромового электрода в растворе 1,0 N H_2SO_4 50° ***. При
как и следовало ожидать, начало быстрого смещения потенциала
тствовало значению, почти точно совпадающему с положением ниж-
аницы области неустойчивого состояния.

ультаты этого опыта убедительно показывают также, что потен-

Так показывает анализ опубликованных данных, в области так называемой
ки на $\varphi - t$ кривой потенциал металла никогда не остается постоянным, а не-
но (хотя и довольно медленно) смещается в сторону отрицательных значе-
10]. В некоторых случаях [16], вероятно, вследствие временных изменений
диффузии окислительной компоненты к электроду, наблюдаются заметные
ия потенциала во времени.

Если фоновая концентрация окислителя в растворе имеет значение, обеспе-
ее скорость ее восстановления, превосходящую по своей величине скорость
ения металла при потенциале точки C, то активация электрода не произойдет.

Опыты проведены В. М. Княжевой.

циал активации не совпадает с потенциалом пассивации. В рассматри мом случае разница между этими потенциалами достигает почти 0.

Для этого случая можно рассчитать максимальное количество оки тельной компоненты, которое должно восстанавливаться на хром электроде в процессе его самоактивации. В качестве исходного пол ния примем, что емкость двойного электрического слоя запассивиро ного хромового электрода имеет нормальное значение, равное 20 μF Тогда для сдвига потенциала на величину, близкую к 1 V, которым со вождается переход от пассивного к активному состоянию, необход сообщить электроду $20 \cdot 10^{-6}$ *кул/см*². Как было указано выше, в отсутс внешней поляризации изменение заряда поверхности может происхо только за счет растворения запассивированного металла, скорость н рого не может превышать стационарной величины ($i_{ст}$), определя потенциостатической кривой. Согласно нашим данным, в случае хр в растворе 1,0 *N* H_2SO_4, эта величина эквивалентна плотности тока, ной приблизительно $2 \cdot 10^{-7}$ А/*см*².

В отсутствие окислителя время, необходимое для самоактивации эл рода и определяемое из соотношения $20 \cdot 10^{-6} = 2 \cdot 10^{-7}\, t$, должно приблизительно равно 1,7 мин. В нашем опыте этот процесс длится 2,5 са ($9 \cdot 10^3$ сек.), что, по-видимому, возможно только в том случае, фактический ток спонтанного разряда двойного слоя имел велич равную

$$i = i_{ст} - \vec{i}_{ox} = \frac{20 \cdot 10^{-6}}{9 \cdot 10^3} = 2{,}2 \cdot 10^{-9}\ \text{А}/см^2.$$

Из этого соотношения находим, что скорость восстановления окисли ной компоненты не должна была превосходить величину, эквивалент плотности тока $1{,}978 \cdot 10^{-7}$ А/*см*², а максимальное количество окислит которое могло израсходоваться при активации электрода в усло нашего опыта, не должно превышать $1{,}9 \cdot 10^{-8}$ *экв* (в расчете на 1 поверхности электрода). В связи с этим следует заметить, что в случае, когда $i_{ст} < 10^{-9}$ А/*см*², даже фоновая концентрация окисли в исходном растворе, которая по данным Феттера [5] достигает 10^{-9} *э* может оказывать существенное влияние на скорость спада потенц в процессе самоактивации электрода.

При рассмотрении характера поведения потенциала при актив в растворах с различными pH необходимо учитывать, что характер симости устойчивой скорости растворения от потенциала существ меняется при изменении pH раствора. Так, в случае хрома [11] пер от кислого к нейтральному раствору привел в наших опытах почти к ному исчезновению области неустойчивого состояния. Если следо нашим представлениям, то скачкообразное изменение потенциала в цессе активации электрода в этом случае не должно иметь места.

При объяснении причин более замедленной кинетики спада п циала в нейтральных и щелочных растворах, по сравнению с кис растворами, необходимо учитывать, что увеличение pH раствора с вождается довольно значительным уменьшением величины $i_{ст}$. Так пример, согласно данным Вайля и Бонгофера [8], относящимся к ж ному электроду, переход от раствора с pH = 0 к раствору с pH приводит к уменьшению $i_{ст}$ почти в 35 раз (от $7 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-7}$ А По данным Бонгофера [9] в щелочном растворе величина устой скорости растворения достигает еще меньшего значения, равного пр зительно $1 \cdot 10^{-9}$ А/*см*². Такое изменение величины $i_{ст}$ может яв основной причиной отмеченного выше увеличения продолжитель спада потенциала, наблюдаемого при переходе от кислых к нейтрал и щелочным растворам, и что, следовательно, нет необходимости бегать к допущению об увеличении запаса окислительной компо или толщины пассивирующей пленки с увеличением pH.

При рассмотрении кинетики спада потенциала в растворах с различ-
ыми значениями pH необходимо, по-видимому, учитывать также харак-
распределения окислительной компоненты в системе. В случае кис-
растворов, в которых продукты коррозии железа, хрома и нержа-
щей стали хорошо растворимы, окислительная компонента этих про-
ов распределяется в растворе, и скорость ее восстановления может
деляться диффузией. В щелочных и нейтральных растворах раство-
сть продуктов коррозии невелика, и они могут осаждаться на по-
ности металла. В этом случае запас окислительной компоненты может
сосредоточен в таком осадке, и ее поступление к электроду в связи
им может быть облегчено *.

Используясь тем же схематическим рисунком, рассмотрим явления, ко-
ми должна сопровождаться потенциостатическая активация электро-
Нетрудно видеть, что при быстром переходе от φ_1 к φ_3 скорость раство-
ия металла должна уменьшаться до значения, соответствующего по-
нию точки C. Поскольку в этом случае $i_{Me} \ll \vec{i}^{\,n}_{ox}$, для поддержания
нциала при том же неизменном значении необходима поляризация
трода катодным током $\vec{i}_x$, компенсирующим разность между скорос-
катодной и анодной реакций

$$\vec{i}_x = \vec{i}^{\,n}_{ox} - i_{Me}. \qquad (5)$$

ением времени неизбежно должна происходить депассивация метал-
ской поверхности, которая будет стремиться принять устойчивое
анного потенциала состояние; это вызовет рост i_{Me} до предельного
ния $i_{ст}$ (точка D) и изменение величины и знака поляризующего
Отметим, что этот вывод полностью согласуется с наблюдениями
я и Бонгофера, сделанными ими при потенциостатическом активи-
ии железного электрода [8].

Принципиально иное поведение потенциала должно наблюдаться в
лучае, когда предельная скорость восстановления окислительной ком-
ты будет превосходить устойчивую скорость растворения металла
области поляризации, где величина этой скорости сохраняет по-
ное значение. Очевидно, что такой случай может иметь место после
лжительной поляризации металла в области перепассивации или
асти кислородного перенапряжения, а также в растворах окисляю-
кислот. В первых двух случаях у поверхности металла может нако-
я значительная концентрация ионов высшей степени окисления
кислорода, соответственно.

Предположим, например, что в результате продолжительной поляри-
электрода при потенциале φ_5 у его поверхности образовалась такая
нтрация окислительной компоненты, которая может обеспечить
льную скорость восстановления ее, равную $\vec{i}'_{ок}$. Непосредственным
ьтатом выключения анодного тока должно явиться в этом случае
ние потенциала в отрицательную сторону до величины, близкой
точка F), при которой будет достигнуто условие, удовлетворяющее
ству (3). Однако в этом случае входящая в равенство (3) величина
сти растворения имеет стационарное значение, соответствующее
ьной области перепассивации. При этом условии дальнейшего
ния потенциала в сторону отрицательных значений за счет актива-
оверхности происходить не может. До тех пор пока такое условие

* Необходимо, однако, иметь в виду, что образование такого осадка, так же
разование рыхлого кристаллического осадка сульфата железа на поверхности
металла в первой стадии его пассивации в серной кислоте, является только
твующим явлением и не ответственно за пассивацию металлической поверх-
[17].

будет сохраняться, смещение потенциала может быть вызвано или уме шением скорости восстановления окислительной компоненты, за с снижения ее концентрации в приэлектродном слое раствора или нало нием катодной поляризации.

Такой случай был реализован нами* при активации никелевого эл трода, для которого зависимость устойчивой скорости растворения потенциала в растворе 1,0 N H_2SO_4 выражается кривой *2*, приведен на рис 3. Как видно из рисунка, в этом случае величина $i'_{ст}$ имеет з чение, близкое к $3 \cdot 10^{-5}$ А/*см*². Благодаря этому обстоятельству, само тивация запассированного никеля в растворе чистой кислоты протек

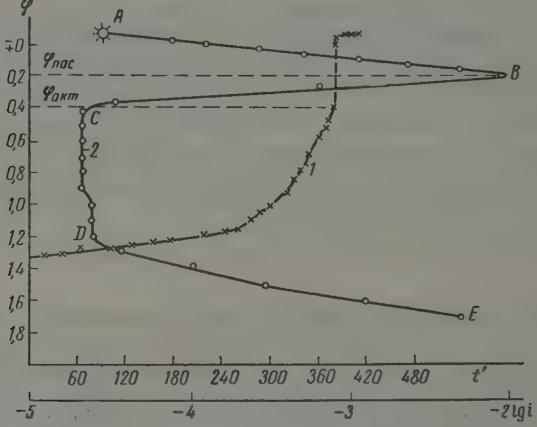


Рис. 3. *1* — изменение электродного потенциала в процессе самоактивации никелевого электрода в 1,0 N растворе H_2SO_4; *2* — зависимость устойчивой скорости растворения никеля от потенциала в тех же условиях

настолько быстро, что кинетика соответствующего изменения потенци не может быть измерена при помощи обычной техники. Однако при на чии в растворе заметного количества постороннего окислителя (О выключение анодного тока не приводит к немедленной активации элек да, потенциал которого в этом случае принимает устойчивое значе близкое к 1,33 V.

По мере уменьшения концентрации окислителя, которое в на опыте достигалось путем восстановления его на дополнительном плат вом катоде, помещавшемся в том же растворе, потенциал никеля чале довольно медленно, а затем более быстро смещался в сторону о цательных значений (кривая *1*, рис. 3). Существенно отметить, что этом случае начало скачкообразного изменения потенциала в точн совпало с нижней границей области неустойчивого состояния.

Из рассмотрения рис. 1 следует также, что в условиях, к $i'_{ст} \ll \vec{i}^{\,n}_{ox}$, наложение катодной поляризации может приводить к актив металла только в том случае, если потенциал последнего будет доведе значения, лежащего несколько отрицательнее φ_7, при котором $i_{ст}$ б превосходить i^n_{ox}. Очевидно, что выключение внешней поляриз при этом потенциале не остановит дальнейшей активации электрода торая после этого будет продолжаться самопроизвольно. В то же в выключение катодного тока при потенциалах, лежащих положител φ_7, неизбежно должно приводить к смещению стационарного потенц к исходному значению.

* Опыты проведены Н. Я. Бунэ.

зультаты проведенного анализа и полученные нами экспериментальанные убедительно показывают, что поведение электродного потенпри переходе металлической поверхности из пассивации в активное ние полностью может быть объяснено на основании кинетических омерностей и учета характера зависимости устойчивой скорости рения металла в области пассивации от потенциала.

к было показано ранее для стального электрода [12], эту зависи- в свою очередь, можно понять и объяснить, если учесть наличие стадий пассивации или адсорбционно-химического взаимодействия нентов раствора и, в частности, кислорода воды с металлической кностью. Можно предположить, что на первой стадии пассивации ция кислорода происходит на наиболее активных центрах металкой поверхности, что приводит к наиболее значительному торможенодной реакции с потенциалом и обусловливает появление «области йчивого состояния».

Выводы

смотрено поведение электродного потенциала металла в растворах олитов при изменении состояния металлической поверхности от ного к активному. Скорость наблюдаемого в этом случае смещения иала в сторону отрицательных значений полностью определяется ной тока саморазряда, возникающего за счет разницы между ско- растворения пассивного металла и скоростью восстановления окисных компонент системы. В отсутствие посторонних окислителей аких компонент могут играть продукты растворения металла, нахося в растворе в виде ионов высшей степени окисления.

казано, что при учете установленной ранее зависимости скорости рения пассивного металла от потенциала наблюдаемые на опыте ки на кривых спада при потенциалах, близких к потенциалу акти- имеют не термодинамическую (как это предполагается в работах их исследователей для железа), а чисто кинетическую природу. мере хрома и никеля в растворах серной кислоты показано также, енциалы активации металлов лежат заметно положительнее потен- их пассивации.

ико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
16.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

Bienert, K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem., 47, 441, 536, 1941.
. Bonhoeffer, E. Brauer, G. Langhammer, Z. Elektrochem., 29, 1948.
F. Franck, Z. Naturforsch., 4, 378, 1949.
. Bonhoeffer, H. J. Vetter, Z. phys. Chem., 196, 127, 1950.
J. Vetter, Z. Elektrochem., 55, 274, 675, 1951; 56, 106, 1952; 58, 230, 1954.
J. Vetter, Z. phys. Chem., 4, 165, 1955.
. Franck, K. Weil, Z. Elektrochem., 56, 814, 1952.
J. Weil, K. F. Bonhoeffer, Z. phys. Chem., 4, 175, 1955.
. Бонгофер, Тр. Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1959, 579.
. Сухотин, К. М. Карташева, Ж. физ. химии, 31, 1256, 1957.
. Колотыркин и В. М. Княжева, Ж. физ. химии, 30, 1990, 1956.
. Бунэ и Я. М. Колотыркин, Докл. АН СССР, 111, 1050, 1956.
. Княжева и Я. М. Колотыркин, Докл. АН СССР, 114, 1265,
. Колотыркин, Сб. Тр. физ. хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, № 1, 81, 1958.
. Колотыркин, В. М. Княжева и Н. Я. Бунэ, Тр. Совещания электрохимии, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 594.
. Cortledge, R. F. Sympson, J. Phys. Chem., 61, 673, 1957.
Oliver, International Committee of Electrochemical Thermodynamics and tics, Proccedings of the Sixth Meeting, London Butterworths Scientific Publin, 1958, 314.

THE BEHAVIOR OF THE ELECTRODE POTENTIAL IN THE TRANSITIO OF THE ELECTRODE FROM THE ACTIVE TO THE PASSIVE STATE

Ya. M. Kolotyrkin (Moscow)

Summary

The behavior of the electrode potential of a metal in electrolyte soluti ons on the sition of the metallic surface from the passive to the active state has been considere rate of the potential shift towards negative values, observed in such cases, is comp determined by the magnitude of the self-discharge current, arising as the result of th ference in the rates of dissolution of the passivated metal and of the reduction of th dizing components of the system. In the absence of foreign oxidants their part may be by dissolution products of the metal contained in the solution in the highest v form.

It has been shown that with account made of the earlier established depende the solution of a passivated metal upon the potential the experimentally observed on the falling-off curves at potentials approaching the activation potential are a thermodynamic (as assumed by the German workers in the case of iron) but of a kinetic nature. It was shown on the examples of chromium and nickel in sulfuric acid tions that the activation potentials of a metal are notably more positive than the pa tion potentials.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXIV 1960 № 5

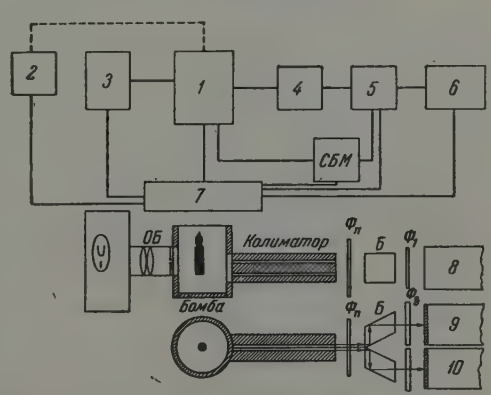
МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО ВЫСОТЕ ФАКЕЛА ПЛАМЕНИ ПОРОХА

П. Ф. Похил, В. М. Мальцев и Л. Н. Гальперин

лисана устэновка для измерения температуры по высоте факела пламени поро- образца в пределах 1300—3000° в зависимости от давления. Исследования ратурных зависимостей основаны на методе сине-красного отношения и приме- для пламени, излучающего сплошной спектр в видимой области. Установка по- т измерять поглощательную способность по высоте факела пламени (в опреде- к длинах волн) и, таким образом, находить истинную температуру горения. еменно установка измеряет скорость горения порохового образца. В уста- были использованы: коллиматор, мощный и постоянный по яркости источник ксеноновая лампа (СВДШ-1000) для определения поглощательной способности и, а в качестве датчиков-преобразователей светового потока в электрический фотоумножитель типа ФЭУ-42.

ринцип действия установки. На блок-схеме (рис. 1) показана вка для измерения температуры пламени порохового образца.



. Блок-схема установки мерения температуры по факела пламени пороха- бразца: *1* — бомба посто- давления, *2* — темпера- вольфрамовая лампа, еноновая лампа, *4* — кая система, *5* — блок ножителей, *6* — регист- ий осцил. МПО-2, ок питания, *8*, *9*, *10* — ножители ФЭУ-42; расный фильтр, $Ф_2$ — фильтр, $Ф_п$—платино- тральный фильтр, *Б* — изма, *ОБ* — объектив

тановка состоит из следующих частей: бомба высокого давления *1*, предназна- для сжигания образца под давлением до 150 *атм*; банд-лампа вольфрамовая *2* для калибровки оптической системы; ксеноновая лампа *3*, предназначенная ределения поглощательной способности пламени; оптическая система *4*, кол- , бипризма, объектив, светофильтры; блок фотоумножителей *5*; осциллограф *6*, предназначенный для регистрации сигналов с блока фотоумножителей; тания *7*.

разец пороха, заключенный в бомбу (типа Б-150) в атмосферу азота, под- я с одного конца электрической спиралью. Напротив одного из окон бомбы лен коллиматор оптической системы с двумя щелями — рабочей и вспомо- й. Рабочая щель предназначена для записи температуры, вспомогательная но с рабочей служит для определения скорости горения образца.

едствие высоких температурных градиентов во фронте пламени желательно с максимально узкими пучками света, разрешенными во времени. Для этого вался стальной коллиматор длиной 200 *мм* (общий вид дан на рис. 1), пред- щий собой две узкие щели с почерненными плоскостями, высотой каждая шириной 6 *мм*. Это обеспечивало малый угол схождения рабочего пучка, что твует ширине зоны пламени 0,135 *мм*.

ическая система снабжена бипризмой, которая раздваивает рабочий поток. ученных потока, пройдя через соответствующие фильтры (синий и красный),

попадают на блок фотоумножителей. Коллиматорная щель вырезает в каждый м времени узкую поверхность пламени, движущуюся сверху вниз в плоскости, пе дикулярной к щели коллиматора. Таким образом на блок фотоумножителей пост световой поток, амплитуда которого во времени соответствует свечению определ узкой линии поверхности пламени.

Фотоумножители ФЭУ-42 не в состоянии обеспечить ток для работы в тора МПО-2, поэтому был введен промежуточный усилитель тока, выполненн лампе 6К3 (рис. 2).

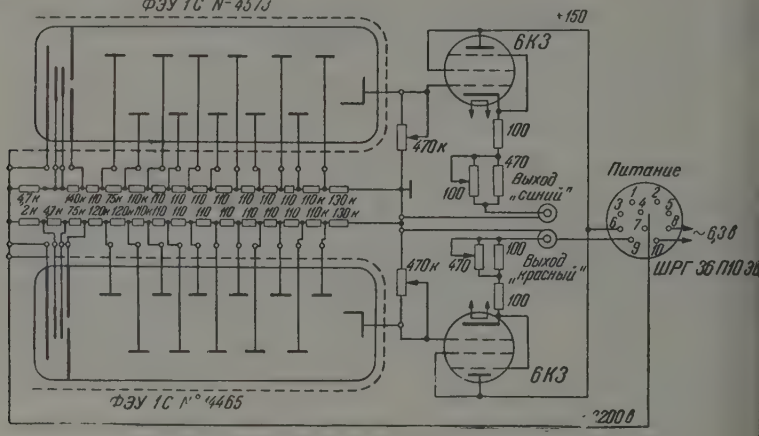


Рис. 2. Принципиальная схема блока фотоумножителей

Электрические сигналы с блока фотоумножителей попадают на индикатор, рый по одному каналу регистрирует изменение светового потока, прошедшего красный фильтр, а по другому — через синий (интерференционные фильтры).

Для того чтобы связать свечение пламени в определенных точках поверх с изменением светового потока во времени, необходимо знать скорость горения хового образца, скорость записи на шлейфовом осциллографе и момент нахож у щели определенной, заранее известной, точки пламени. Зная расстояние м щелями и время перемещения определенной точки пламени (например, верх от одной щели к другой, можно определить скорость горения порохового образ

Определение поглощательной способности пламени происходит путем про вания лампой, яркость которой превосходит яркость исследуемого пламени. Сво поток ксеноновой лампы диафрагмировался и фокусировался на рабочую щель лиматора. Чувствительность измерительного тракта выбирают такой, чтобы з свечения порохового образца не фиксировалась на пленке (в случаях поглоще ной способности).

Экспериментальные результаты, полученные на данной установке, находя полном согласии с новым представлением о механизме горения пороха 4, 5, 6

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступи
1.VII.19

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Кадышевич, Сборник статей «Измерение температур пламени»,
2. Н. И. Соболев, Тр. физ. ин-та АН СССР, 7, 1956.
3. Ф. П. Бенди и Х. М. Стронг, Физические измерения в газовой ди и при горении, глава IX, 1957.
4. П. Ф. Похил, Физика взрыва, № 3, 1953.
5. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев и Л. Н. Гальперин, Докл. АН 127, № 1, 1959.
6. В. М. Мальцев и П. Ф. Похил, Докл. АН СССР, 132, № 3, 1960.

AN ARRANGEMENT FOR TEMPERATURE DETERMINATIONS BY THE HEIGHT OF THE TONGUE OF A GUNPOWDER FLAME

P. F. Pokhil, V. M. Mal'tsev and *L. N. Gal'perin* (*Moscow*)

Summary

The design and construction of an arrangement for determining the true temp from the height of the tongue of a gunpowder flame in relation to the pressure hav described.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXIV 1960 № 5

ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ЛЕТУЧИХ ЖИДКОСТЕЙ НА РЕФРАКТОМЕТРАХ ПУЛЬФРИХА

Б. В. Иоффе

прилагаемые к рефрактометрам ИРФ-23 и другим рефрактометрам типа Пуль-стеклянные кюветы (рис. 1) не могут быть надежно герметизированы имеющейся приборов крышкой нагревательного приспособления и не дают возможности водить точные измерения показателей преломления растворов летучих жидко-При работе в обычных кюветах происходит заметное испарение, из-за которого ы наблюдаемых в трубу прибора спектральных полос становятся нерезкими и щаются во время измерений. Величина этого эффекта определяется соотноше-летучестей и показателей преломления компонентов исследуемой смеси. Кроме ак показали наши опыты, существенную роль играет соотношение плотностей ентов.

к, наприм р, в 50%-ной смеси летучего йодистого метила (т. кип. 42,5°; d_4^{20} 2,279; 312) с более легким изооктаном (т. кип. 99°; d_4^{20} 0,6919; n_D^{20} 1,3914) на рефракто-ИРФ-23 с обычной кюветой [1] наблю-уменьшение показателя преломления на 10^{-4} за 3—10 мин.

ли же улетучивающийся компонент меньшую плотность, то в кювете воз- конвекционные токи, обогащенные м нелетучим компонентом слои падают

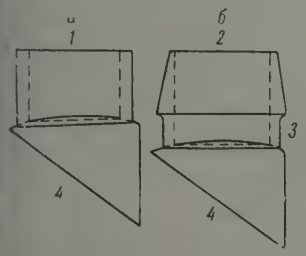


Рис. 1

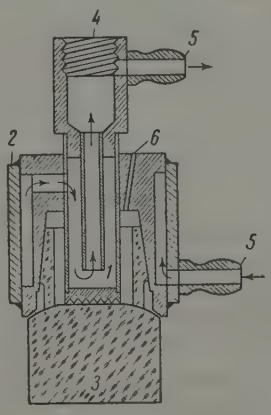


Рис. 2

ис. 1. Кюветы для жидкостей к рефрактометрам Пульфриха: *а* — обыч-ая цилиндрическая кювета; *б* — новая кювета с внешним коническим шлифом

ис. 2. Новая конструкция нагревательного приспособления: *1* — по-ый отросток нагревателя, погружаемый в кювету вплоть до поверхно-сти призмы; *2* — рубашка нагревателя с внутренним коническим шлифом; 3 — измерительная призма с приклеенной кюветой; *4* — отверстие для ермометра; *5* — патрубки для соединения с циркуляционным термостатом; трелки показывают направление тока воды; *6* — наклонное отверстие для введения иглы шприца

кюветы, граничная линия становится весьма нерезкой и быстро переме-по мере испарения смеси. В обычной кювете для смеси эфира (т. кип. 35°; 35; n_D^{20} 1,3528) с толуолом (т. кип. 111°; d_4^{20} 0,8669; n_D^{20} 1,4969) наблюдалось ение n_D^{20} смеси на 7—10 · 10^{-4} за 3—8 мин. при очень нерезкой граничной

предложенной недавно новой конструкции нагревателя [2] конвекция в кювете одной гранью призмы затрудняется, так как палец нагревателя подходит почти

вплотную к поверхности призмы. Поэтому, несмотря на отсутствие герметиза кюветы, эффект испарения менее ощутителен: в упомянутой смеси йодистый мети изооктан за 8 мин. наблюдалось уменьшение показателя преломления всего на 0, $0{,}4 \cdot 10^{-4}$, а у смеси эфир — толуол — повышение на $5 \cdot 10^{-4}$ за тот же промежу времени.

В смесях бензола с *н*-гексаном эффект испарения иллюстрируется следующи 5 личинами: в обычной заводской кювете увеличение показателя на $2—3 \cdot 10^{-4}$ вемин., а в более новой конструкции [2] только на $1 \cdot 10^{-4}$ за 10 мин.

Для устранения эффекта испарения легких летучих компонентов необход герметизация кюветы. Однако одной только герметизации кюветы недостаточно, как заметное испарение образца происходит уже при введении его в открытую кюв обычным способом; так что для точного измерения показателей преломления лету смесей необходимо не только обеспечить герметизацию и надежное термостатиро ние кюветы, но и предотвратить испарение смесей при введении их в рефрактомет

Решение этой задачи, предложенное в известных исследованиях школы Фая по рефракции растворов электролитов [3,4], характеризуется сравнительно слож конструкцией кюветы и требует довольно больших количеств исследуемых сме Рекомендуемая нами техника работы предназначается для измерений при станда ных или не слишком высоких температурах, но более проста и удобна.

В предлагаемой конструкции стеклянная кювета имеет наружный коничес нормальный шлиф № 24 (рис. 1,*б*). На кювету надевается латунное нагревател приспособление описанного ранее типа [2], имеющее коническую внутреннюю пове ность рубашки, притертую к шлифу кюветы. Рис. 2 показывает разрез измерител призмы рефрактометра с новой кюветой и надетым на нее нагревателем. Массив крышка нагревателя (толщиной 15 *мм*) имеет два отверстия диаметром 1,2 *мм*, которых наклонены на 10° по отношению к оси нагревателя (на рис. 2 видно то одно из них).

Исследуемая летучая смесь набирается в медицинский шприц, типа «Рек на 1 *мл* со стальной иглой диаметром 1,2 *мм*, и вводится в кювету через одно из от стий в крышке нагревателя. Кончик иглы при этом опускается до упора в палец гревателя. Вытесняемый из кюветы воздух выходит через второе отверстие, кот тотчас закрывается заглушкой из иглы того же диаметра с каналом, заделанным том с глицерином или другой подходящей замазкой. Во время измерения ш остается вставленным в нагреватель. Отсчет углов начинают после того, как жидк примет температуру нагревателя, т. е. когда граница спектральной полосы ст совершенно резкой и неподвижной.

По окончании измерений нагреватель снимают с кюветы и ставят на латун стаканчик, воспроизводящий форму кюветы (с наружным коническим шлифом). канчик соединен через кран с водоструйным насосом и предназначается для пр вания и высушивания нагревателя. Для этого в стаканчик при закрытом кране п щают около 2 *мл* летучего растворителя. Когда нагреватель с загрязненным п муемой жидкостью отростком ставится на стаканчик с растворителем, отросто гружается в растворитель и промывается. Открыванием крана использованный творитель отсасывают в раковину и высушивают нагреватель током воздуха. Кю промывают и высушивают как обычно [1]. Шприц разбирают и высушивают.

При работе с нелетучими жидкостями шприцем не пользуются, оба отвер нагревателя закрывают заглушками из игл, и жидкость помещают в кювету обы способом.

Описанная конструкция кюветы и техника работы полностью оправдали при работе с растворами летучих жидкостей с разницей показателей преломл до 0,15. Предлагаемая конструкция кюветы и нагревателя с нормальным шл достаточно проста и удобна для серийного производства.

Выводы

1. Получены экспериментальные данные, характеризующие эффект испар жидких смесей во время измерений на рефрактометрах типа Пульфриха в зависи от соотношения летучестей и плотностей компонентов.

2. Предложена конструкция герметической кюветы с усовершенствованны гревательным приспособлением, обеспечивающая точные измерения показателе ломления жидких смесей с летучими компонентами. Летучая жидкость вводи закрытую кювету при помощи медицинского шприца.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступил 4.VII.19

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Иоффе, Руководство по рефрактометрии для химиков. Изд-во 1956, стр. 47.
2. Б. В. Иоффе, Оптико-механич. пром-сть, № 1, 28, 1958.
3. W. Geffken, H. Kohner, Z. phys. Chem., B1, 456, 1928.
4. G. Pesce, P. Hölemann, Z. Elektrochem., 40, 1, 1934.

DETERMINATION OF THE INDEX OF REFRACTION OF VOLATILE LIQUID MIXTURES BY MEANS OF THE PULFRICH REFRACTOMETER

B. V. Ioffe (Leningrad)

Summary

Experimental data have been obtained on the effect of vaporization of liquid mixtures n respect to the ratio of fugacities and densities of the components during measurements he Pulfrich type of refractometer. A hermetic cell with improved heating device has proposed, providing for accurate measurement of the index of refraction of liquid tures containing volatile components. The volatile liquid is transferred to the d cell with the aid of a syringe.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ПРОСТОЙ ПРИБОР ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДАВЛЕНИЙ ЗАДАННОЙ ВЕЛИЧИНЫ ДО 200 АТМОСФЕР

С. И. Скляренко, И. В. Смирнов, Л. Б. Беляева и Е. А. Малышева

При самых разнообразных физико-химических исследованиях нередко возник необходимость в создании в том или ином приборе повышенных давлений. Чаще вс оказываются достаточными давления, не превышающие 100—200 *атм*.

Для получения высоких давлений обычно применяется довольно сложная ап ратура, которой может не оказаться в лаборатории, не работающей специальн области высоких давлений. При отсутствии такой специальной аппаратуры мож рекомендовать простой прибор для создания давлений 200 *атм* (а при необходимости и несколько выше) в зам том сосуде небольшого объема.

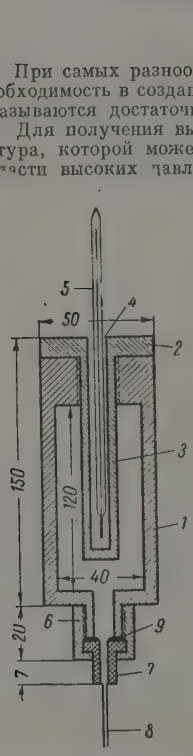


Схема прибора для создания давлений заданной величины до 200 *атм*

Подобный прибор (рисунок) представляет собой стал цилиндр *1*, в который сверху ввинчена крышка *2*, имею полый отросток *3*. Для обеспечения полной герметичн крышку *2* лучше всего приварить к цилиндру. Канал *4* жит для помещения в него термометра *5*, указывающего пературу внутри цилиндра. Резервуар термометра дол находиться в самой середине цилиндра. Для улучш теплообмена между цилиндром и термометром в канал *4* дят немного сплава Вуда в расплавленном состоянии гружают в него конец термометра. К нижней навинтова части прибора при помощи накидной гайки *6* присоедин стальная муфта *7*, переходящая в капилляр *8*. Торцы ци ра и муфты *7* должны иметь соответственно кольцевой вы («нож») и выточку. Между ними помещается прокладка какого-либо материала, хорошо переносящего нагреван 400° и не пропускающего воду и ее пары при высоких т ратурах и давлениях. В качестве таких материалов служить свинец, материалы на основе асбеста, фторо Стальной капилляр *8* соединяет цилиндр с прибором, в ром требуется создать высокое давление. Перед ра цилиндр почти полностью заполняют водой*, затем при няют капилляр *8*, завинчивают гайку *6* и помещают ци в печь.

По мере нагревания печи температура воды в цил а следовательно, и давление насыщенных паров воды растают. Давление насыщенных паров воды очень под и тщательно изучено, и по имеющимся в литерату лицам [1] легко найти величину давления насыщенных воды, соответствующую любой заданной температуре. С давления насыщенных паров воды в цилиндре все больш кой воды переходит в пар. Водяной пар выдавливает линдра через капилляр *8* часть жидкой воды, пос щей в прибор, в котором необходимо создать повы давление. Если вода не может быть непосредственно использована для со давления в приборе, то между цилиндром и прибором помещается резервуар тью. Вода из цилиндра давит на ртуть, а ртуть по капилляру поступает в передавая давление, создаваемое водяным паром. В случае необходимости к ц можно присоединить одновременно и несколько приборов, если в них должн создано одинаковое давление. Если ртуть по каким-либо причинам нельзя при (например, в тех случаях, когда сжимаемая система содержит вещества, реаги с ртутью), то ее можно заменить другой жидкостью, не смешивающейся с во

* Во избежание перегревов, которые могут возникать при нагревании пр печи, рекомендуется при наполнении цилиндра *1* оставить в нем небольшой воздуха.

При помощи описанного приспособления можно создавать любое давление, вплоть критического давления воды (217 *атм*) при нагревании ее до критической темпера- ы (374,15° С). Поднимая температуру выше 374°, можно достичь и несколько бо- высоких давлений. Однако для получения высоких давлений необходимо предва- ельно правильно рассчитать объем цилиндра.

Предположим, что в системе, подлежащей сжатию, имеется $v_x см^3$ газа, объем орого при повышении давления будет уменьшаться (в результате только сжатия в результате каких-либо иных процессов: растворения, химических реакций, занных с расходом газа и т. п.). Ясно, что объем системы, если пренебречь ничтож- сжимаемостью конденсированных фаз, заключенных в приборе, может уменьшить- аксимум на $v_x см^3$. Таким образом при достижении максимального давления $v_x см^3$ ы уйдут из цилиндра в прибор, где необходимо создать давление. Оставшейся в индре воды должно быть достаточно для того, чтобы вплоть до критической тем- атуры в нем оставалась наряду с парами и жидкая вода. При критической темпе- ре удельный объем воды $v_{кр}$ равен 3,1 $см^3/г$. Следовательно, при 374° цилиндр кен содержать: $v/v_{кр} = v/3{,}1$ *г* воды, где v — объем цилиндра. При комнатной темпе- ре при заполнении цилиндр должен содержать $\left(v_x + \frac{v}{3{,}1}\right)$ *г* воды, причем v_x — имальное изменение объема сжимаемой системы, приблизительно равное числу мов воды, переходящей из цилиндра в прибор при нагревании воды в цилин- до 374°. Пренебрегая отличием плотности воды при комнатной температуре от ицы, можно принять, что минимальный объем цилиндра должен быть равен $= \left(v_x + \frac{v}{3{,}1}\right)$ $см^3$ или $v = 1{,}476\, v_x$ $см^3$. Действительный объем цилиндра должен быть не- ько больше минимального. Размеры, указанные на рисунке, даны для цилиндра ом около 140 $см^3$.

Поскольку мы располагаем точными данными о давлении насыщенных паров при разных температурах, описанное выше устройство может служить прибором оздания строго определенного давления в системе. Таким образом измерение дав- , созданного в системе, становится излишним.

Поступила
3. VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

П. Вукалович, Термодинамические свойства воды и водяного пара, Маш- из, М., 1958.

PLE APPARATUS FOR ESTABLISHING PRESSURES OF PREDETERMINED VALUES UP TO 200 ATMOSPHERES

S. I. Sklyarenko, I. V. Smirnov,
L. B. Belyaeva* and *E. A. Malysheva *(Moscow)*

Summary

imple device comprising a steel vessel filled with water and placed in an electric ay be employed for establishing pressures of a precisely predetermined value. Main- the apparatus at a given temperature one may easily establish within it the re- pressure equal to the saturated water vapor pressure. This pressure has been pre- etermined for various temperatures and may be found in special tables.

pressure transmitter is a steel capillary tube filled with water, mercury or other nd connecting the apparatus with the system in which the pressure is to be estab-

---

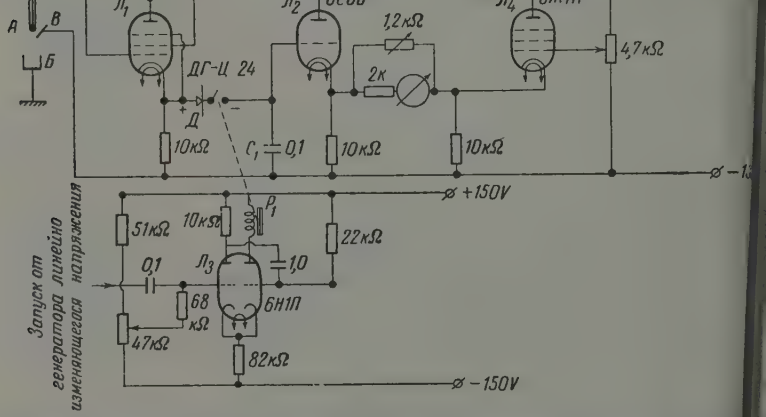
ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960

ПРИСТАВКА К ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОМУ ПОЛЯРОГРАФУ ГЕОХИ (I) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МГНОВЕННОЙ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖДУ ИССЛЕДУЕМЫМ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОДАМИ

Я. П. Гохштейн

Через цепь, состоящую из двух электродов, исследуемого *А* и вспомогатель *Б* (рисунок), пропускается ток от внешнего источника-генератора пилообраз напряжения. Потенциал φ_A электрода *А* не может быть измерен по отношению к в могательному электроду *Б*, так как при прохождении тока потенциал электрода же смещается. По этой причине потенциал φ_A определяется при помощи второго в могательного электрода *В* (н. к. э.), через который ток не проходит, и потенциа торого поэтому остается постоянным.



Радиотехническая схема приставки к осциллографическому полярографу ГЕО для определения мгновенной разности потенциалов между исследуемы вспомогательным электродами (вместо 22 кΩ — 22 мΩ)

Мгновенная разность потенциалов $\varphi_A - \varphi_B$ измеряется при помощи пр схема которой дана на рисунке.

Режим катодного повторителя $Л_1$ и сама лампа выбраны таким образом сеточные токи в требуемом диапазоне изменения входных напряжений был мальными. Изменение потенциала ячейки вызывает изменение потенциала ка а следовательно, и потенциала на запоминающей емкости C_1. Диод *D* слу того, чтобы потенциал на запоминающей емкости не изменялся за время запаз в срабатывании реле (РП-5), которое составляет около 10^{-3} сек.

После срабатывания реле P_1 потенциал на запоминающей емкости ока приложенным к сетке лампы $Л_2$, режим которой выбирается так же, как и р Запоминающая емкость может разряжаться только через сопротивления сеточным током $Л_2$, равным $10^{-9} - 10^{-10}$ А.

Одновибратор управления $Л_3$ срабатывает от дифференцированного фронта импульса генератора линейно изменяющегося напряжения. Потен

оминающей емкости измеряется ламповым вольтметром ($Л_2 - Л_4$). Длительность пульса одновибратора управления, а следовательно, и сохранение потенциала на оминающей емкости, выбираются таким образом, чтобы она была достаточной, дной стороны, для проведения измерения, а с другой — было меньше RC_1. Здесь – сопротивление, учитывающее сопротивление утечки и влияние сеточного тока $Л_2$. ычно длительность этого импульса составляет 5—10 сек.

При помощи этой приставки были измерены потенциалы пиков (φ_{II}) Cd^{2+}, Pb^{2+}, $^{+}$, Sb^{3+}, Bi^{3+}, UO_2^{2+} в разных средах. Найденные значения φ_{II} хорошо совпадали ычисленными по теории [2].

Академия наук СССР
Институт геохимии и аналитической химии

Поступило
3. XI. 1959

ЛИТЕРАТУРА

I. П. Гохштейн, С. В. Кузьмин, А. Ф. Волков, В. А. Янчевский, Бюл. фил. Всес. ин-та научн. и техн. информ., тема № 39, № П—58—172/15, 1958; Заводск. лаборатория, 25, 1008, 1959.
I. Делахай, Новые приборы и методы в электрохимии, ИИЛ, 1957.

ADAPTATION TO THE OSCILLOGRAPHIC POLAROGRAPH GEOKHI (I) FOR DETERMINING THE INSTANTANEOUS POTENTIAL DIFFERENCE BETWEEN TEST AND REFERENCE ELECTRODES

Ya. P. Gokhshtein (Moscow)

S u m m a r y

A diagram of the adaptation has been presented. Values of potential peaks obtained $^{2+}$, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Sb^{2+}, Bi^{3+} in various media correspond to the theoretical.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960

СПОСОБЫ ПОДАЧИ РЕАГЕНТОВ В СТРУЮ ГАЗА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

А. М. Чайкин и А. Е. Шилов

При изучении кинетики реакций в струе при низких давлениях реагентов (0 10 *мм* рт. ст.) и общих давлениях струи 5—100 *мм* рт. ст. оказались удобными дующие относительно простые приспособл для подачи реагентов в струю.

1. В случае жидких реагентов с бол упругостью пара (больше, чем общее д ние в струе) они помещались в колбочку 1, *а*) с краном и отверстием в шлифе. По том колбочки можно было осуществить е единение с системой либо через узкий к ляр *1* для подачи реагента в струю, либо трубку и отверстие в шлифе для предвар ной откачки воздуха из колбочки.

Количество прошедшего в течение реагента определялось взвешиванием к ки до и после опыта. Давление пара в регулировалось термостатированием кол при заданных температурах и изменение метра капилляра.

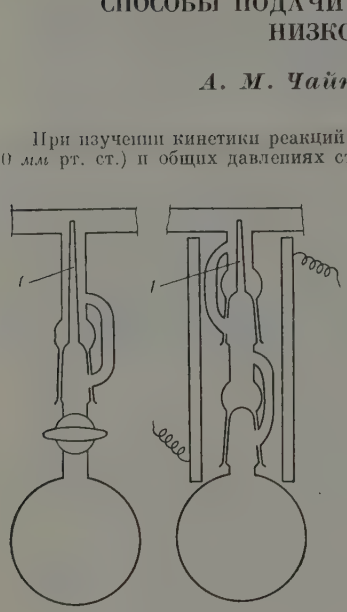


Рис. 1. *а* — колбочка для жидкостей с кой упругостью пара; *б* — колбочка для костей, термостатированных при высоких пературах

2. В тех случаях, когда реагент при обычных условиях имел низкую упр пара, применялась несколько видоизмененная колбочка без крана (рис. 1, *б*),

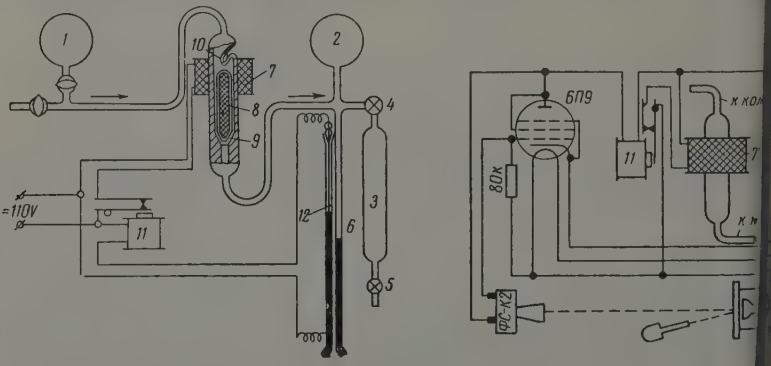


Рис. 2. Системы для регулировки давления газов в струе.
а — система с контактным манометром: *1* — колба с исходным газом; 2 пускная колба; *3* — реакционный сосуд; *4* и *5* — входной и выходной вент манометр; *7* — электромагнит; *8* — железный стержень; *9* — стеклянны *10* — упор; *11* — реле МКУ-48; *12* — контактная проволочка.
б — система с фотореле

тированная при высоких температурах. Система, изображенная на рисунке, позволяла легко нагревать подающую трубку с капилляром, снимать колбочку без пуска в нее воздуха при взвешивании и откачивать колбочку через отверстие в крафе.

3. В тех случаях, когда реагент представлял собой газ, применялась схема, изображенная на рис. 2, *а*. Газ поступал в струю через вентиль *4* из колбы *1*. Для осуществления постоянства давления реагента в струе давление в перепускной колбе *2* в течение опыта поддерживалось постоянным при помощи клапана *9*. Клапан состоял из железного сердечника, заключенного в стеклянную оболочку, нижний конец которой представлял собой конический шлиф. Электромагнит *7*, приводящий в действие клапан, выключался при помощи реле *11*, когда ртуть в специальном манометре *6*, достигая заданного уровня, замыкала контакт *12*. Помещая контактирующую проволоку *12* на различной высоте в манометре, можно было, таким образом, задавать необходимое давление в колбе *2*, и, следовательно, в струе. Количество прошедшего в течение опыта газа измерялось по изменению давления в колбе *1*.

4. При применении газов, для которых исключалась возможность контакта с ртутью и смазкой (например, галогены, в частности F_2), включение и выключение электромагнита производилось при помощи фотореле (рис. 2,*б*). Фотореле срабатывало при попадании светового луча от мембранного манометра на фотосопротивление ФК2. В случае одного газа мембранный манометр подключался непосредственно к реакционному сосуду и, таким образом, одновременно задавалось и измерялось общее давление реагирующего газа в струе.

Поступила
10. X. 1958

METHODS OF FEEDING REAGENTS INTO A LOW PRESSURE GAS STREAM

A. M. Chaikin **and** ***A. E. Shilov*** *(Moscow)*

S u m m a r y

Devices have been suggested for feeding reagents into a gas stream.

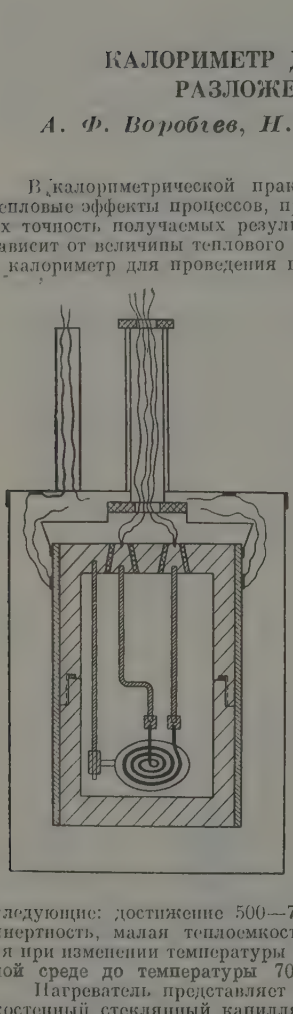
ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960

КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

А. Ф. Воробьев, Н. М. Привалова и С. М. Скуратов

В калориметрической практике часто возникает необходимость измерять ма тепловые эффекты процессов, проходящих при высоких температурах. В этих сл ях точность получаемых результатов при обычной точности измерения температ зависит от величины теплового значения калориметра и количества тепла, введен в калориметр для проведения процесса. Описанный в настоящей работе калори был сконструирован в расчете на измерение им таких тепловых эффектов и был использован измерения энтальпий разложения твердых веще Разложение веществ достигалось нагреванием электрическим током.



Конструкция калориметра. К риметр (рисунок) представляет собой медный п телый цилиндр диаметром 49 *мм* и высотой 6 с массивными стенками толщиной 8 *мм*. Внутре объем калориметра составляет ~40 *мл*. Калори развинчивается на две примерно равные по соте части; герметизация обеспечивается теф вой прокладкой. В верхней торцевой части ка метра имеются два изолированных электрич ввода, представляющих собой конические вт запрессованные с тефлоновой изоляцией в тело риметра. С внутренней стороны во втулки вв ны два медных стержня, оканчивающихся пла выми клеммами. Кроме того, с внутренней ст в крышку калориметра ввинчен медный стер доходящий почти до дна калориметра. К стержню при помощи хомутика на нужной в крепится чашечка, поддерживающая нагрева разлагаемое вещество. Внутренние стенки ка метра и все находящиеся во внутреннем про стве детали, кроме платиновых чашечки и н позолочены.

Важной деталью калориметра является ватель, который, естественно, может быть и зован и в калориметрах других конструкци новными требованиями, предъявленными к вателю при его проектировке и изготовлении следующие: достижение 500—700° от возможно меньшего количества тепла, инертность, малая теплоемкость, минимальное изменение сопротивления наг ля при изменении температуры от комнатной до 500—700°, устойчивость в окис ной среде до температуры 700°.

Нагреватель представляет собою константановую проволоку, запаянную костенный стеклянный капилляр, свитый таким образом, что нагреватель им круглой площадки с направленными вверх концами капилляра. Витки нагр расположены практически вплотную один к другому. Диаметр константанов волоки 0,25 *мм*, длина 12 *см*. К концам константана приварены короткие (8— платиновые проволочки диаметром 0,4 *мм*. Спай константана с платиной та плавлены стеклом. Неизолированные стеклом платиновые выводы подсоеди к платиновым клеммам электрических вводов калориметра. Количество стекл гревателе составляло 0,2—0,3 *г*. Сопротивление нагревателя было равно 0,7

Такой нагреватель удовлетворял всем предъявленным к нему требования использовании тока 5,5—7 А температура 600—700° на поверхности нагр достигалась уже к 7—10-й секунде (при выделении всего 40—80 *кал*). При нагревателя в течение 60—100 сек. изменение напряжения на нагревателе тока, протекающего по нему, составляло 2—4% (для питания использовались ные аккумуляторы большой емкости, НКН-360).

Массивное тело калориметра помещается внутри пришлифованного к нему медго тонкостенного цилиндра со стенками толщиной 0,5 *мм*, подвешенного внутри таллического гнезда обычной конструкции [1, 2] таким образом, что расстояние внутренних стенок гнезда до внешних стенок тонкостенного цилиндра равно 10 *мм*. ездо помещается в водяную оболочку, температура которой регулируется.

На внешней поверхности тонкостенного цилиндра из константановой проволоки аметром 0,1 *мм* навит нагреватель сопротивлением 50Ω, используемый для опреления теплового значения калориметра. Для измерения разности температур меж калориметром и оболочкой применялась батарея из трех дифференциальных дно-константановых термопар, одни спаи которых были расположены на поверхно тонкостенного цилиндра, другие — на внутренней поверхности крышки гнезда лориметра. Использование зеркального гальванометра чувствительностью 5· $^{-8}$V/*мм·м* позволяло отмечать разность температур калориметра и оболочки с ностью 0,0005°. Температура оболочки измерялась ртутным палочным калориметическим термометром с точностью 0,001°.

Методика работы. Тепловое значение калориметра определялось путем грева калориметра электрическим током, проходящим через внешний нагреватель. щность тока измерялась при помощи высокоомного пятидекадного потенциометра очностью ⩽0,05%. Время пропускания тока измерялось печатающим хронографом очностью 0,002 сек. Включение хронографа одновременно с пуском тока в нагреваь обеспечивалось электромагнитным реле.

Калориметрический опыт проводился адиабатным методом. Во время опыта разсть температур калориметра и оболочки поддерживалась такой малой, что поправна неадиабатичность процесса нагрева калориметра была пренебрежимо мала. ъем температуры калориметра измерялся по подъему температуры оболочки. кой метод измерения уже был ранее использован в работах лаборатории [1, 2] и вполне надежные результаты.

Результаты измерения теплового значения калориметра с внешним нагревателем ведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения теплового значения калориметра с внешним нагревателем

н. темп. ϑ_1, °C	Поправка на теплообмен δ, °C	Подъем темпер. $\Delta\vartheta$, °C	I ср, A	V ср, V	Время пропускания тока, *сек*	Продолжительность гл. периода, *сек*	Тепло, выделенное током, Q	W, $\frac{кал}{град}$
,513	+0,012	6,007	0,2118	10,920	780,387	1200	433,33	72,10
,500	+0,016	6,008	0,2129	10,929	780,210	1200	434,19	72,23
,524	+0,016	6,018	0,2129	10,931	780,576	1200	434,53	72,17
,516	+0,020	6,002	0,2112	10,842	788,734	1200	431,68	71,92
,552	+0,012	5,956	0,2113	10,845	783,987	1200	429,37	72,09
,556	+0,020	6,002	0,2114	10,847	787,782	1200	431,73	71,93
							Среднее	72,07±0,10 *

* Погрешность результатов выражена в виде удвоенного «стандартного отклонеия»: $S = \pm 2\sqrt{\Sigma\Delta^2/n(n-1)}$.

Для контроля надежности получаемых результатов тепловое значение калориора было определено также с использованием внутреннего нагревателя, через коый пропускался ток таких параметров, которые необходимы для достижения на ревателе температур 500—700°.

Для измерения мощности тока, проходящего через внутренний нагреватель, пенсационный метод не пригоден вследствие малого времени пропускания тока и нительного изменения его характеристик за это время. Сила тока и напряжение нагревателе измерялись амперметром и вольтметром, предварительно прокалиброными при помощи потенциометра. Используя лупу можно было отсчитывать деления шкалы прибора (0,005 A и 0,005 V). Отсчеты показаний прибора производиь наблюдателями по сигналу каждые 5 сек.; из этих данных по методу трапеций считывалась суммарная энергия тока, прошедшего через нагреватель.

Большое значение для точности измерения энергии имеет надежность измерения мени пропускания тока вследствие того, что это время невелико. Измерение вреи при помощи печатающего хронографа обеспечивало необходимую точность.

Отметим, что при работе с внутренним нагревателем вследствие резкого подъема пературы калориметра трудно было поддерживать адиабатические условия нагре-

ва с необходимой точностью в первые 2—4 отсчета главного периода опыта. Произв
денная нами оценка показала, что возможные по этой причине отклонения разнос
температур калориметра и оболочки от нуля были таковы, что максимальная погре
ность вследствие неучета поправки на адиабатичность не превышала 0,05% от подъ
ма температуры в опыте.

Результаты определения теплового значения калориметра с внутренним нагр
вателем даны в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения теплового значения калориметра W с внутренним нагревателем

Нач. темп. ϑ_0, °C	Поправка на теплообмен δ, C°	Подъем темпер. $\Delta\vartheta$, °C	$I_{ср}$, A	$V_{ср}$, V	Время пропускания тока, сек.	Продолжительность гл. периода, сек.	Тепло, выделенное током, Q	W, кал/град
17,505	+0,004	5,126	5,09	3,73	81,564	600	370,0	72,14
17,700	+0,002	5,142	5,305	3,75	77,800	600	369,9	71,91
17,513	+0,002	5,984	5,51	4,025	81,254	600	430,7	71,95
17,500	+0,004	5,478	6,10	4,425	61,457	600	396,5	72,32
17,538	+0,005	6,029	5,535	3,415	96,454	600	435,7	72,13
17,774	+0,008	4,600	6,805	4,98	40,938	600	331,6	72,08
							Среднее	72,09±0,12

* Погрешность результатов выражена в виде удвоенного «стандартного откл
нения»: $S = \pm 2\sqrt{\Sigma\Delta^2/n(n-1)}$.

Сравнение результатов измерения теплового значения с внешним и с внутрен
нагревателями приводит к выводу о надежности и достаточной точности измерен
энергии электрического тока, проходящего через внутренний нагреватель.

Описанный калориметр был использован для измерения энтальпий разложен
некоторых неорганических солей и позволил получить вполне надежные результат

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
23.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Скуратов, Коллоидн. ж., 9, 133, 1947.
2. А. В. Веденеев и С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 25, 837, 1951.

CALORIMETER FOR MEASURING THE ENTHALPY OF DECOMPOSITION OF SOLIDS

A. F. Vorob'ev, N. M. Privalova and *S. M. Skuratov (Moscow)*

Summary

An hermetic, massive type calorimeter has been designed for measuring the ent
pies of decomposition of solids (heat value ~72 cal/deg.).

A low inertia heater has been constructed and tested. The heater allows a tempera
of 600—700° to be established on its surface 7—10 seconds after the current has b
turned on, only 40—80 calories being evolved.

The method of operation of the calorimeter has been described.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 5

РАСЧЕТ ЛАБОРАТОРНЫХ ОЗОНАТОРОВ

В. П. Вендилло, Ю. М. Емельянов и Ю. В. Филиппов

При использовании озона в лабораторной практике часто бывает необходимо по-
ь заданное количество озонированного газа с определенной концентрацией озо-
Однако установки, описание которых встречается в литературе [1], не могут
ствовать этим требованиям. Изменение этих установок путем экспериментиро-
затруднительно, поскольку синтез озона зависит от большого числа различ-
рода параметров [2].
лектрическая теория озонаторов [3] и многочисленный экспериментальный ма-
л по кинетике синтеза озона, накопленный в лаборатории катализа и газовой
рохимии МГУ, позволяет рассчитать озонатор необходимой производительности
аданной концентрации озона. Этот метод расчета пригоден для любой конструк-
зонатора.
онцентрация озона, образующегося в озонаторе, определяется отношением мощ-
озонатора u к скорости протока газа (расходу газа) v, т. е. фактором u/v.
а рис. 1 приведены кривые зависимости концентрации озона от u/v для сухого
рода (кривая *1*) и воздуха (кривая *2*) при температуре воды, охлаждающей элек-
20° для озонатора с разрядным промежутком в 1 *мм**. Разрядный промежуток
выбран нами потому, что с увеличением разрядного промежутка, при прочих
х условиях, концентрация озона уменьшается. Вместе с тем изготовление озо-
в с разрядным промежутком, меньше 1 *мм*, равномерным по всей длине раз-
зоны, затруднительно.
рис. 1 можно определить значение величины u/v, при которой образуется озон
мой концентрации c в объемн.%. Обозначим это значение величины u/v через
лее, из необходимой производительности озонатора q и концентрации озона
лим расход газа:

$$v = \frac{q \cdot 100}{c} \text{ л/час.}$$

денному значению величины A и расходу газа определим необходимую мощ-
озонатора:

$$u = A \frac{q \cdot 100}{c} \text{ вт}$$

щность озонатора зависит от величины напряжения на зажимах озонатора,
тока, площади и толщины электродов, от диэлектрической постоянной стекла,
рого изготовлены электроды. Точный расчет мощности озонатора по его па-
м может быть произведен согласно электрической теории озонаторов [3].
ближенно озонатор необходимой мощности можно рассчитать следующим
. Примем, что стеклянный озонатор имеет: величину разрядного промежут-
омендованную выше, 1 *мм*, толщину электродов 1 *мм* и работает при напря-
kV. При этих условиях и частоте тока 1500 *гц*, по нашим данным, мощность,
приходящаяся на 1 *см*² площади разрядной зоны, составляет 0,45 *вт/м*²**.
льная поверхностная мощность u^0_{1500} прямо пропорциональна частоте тока,
ачение для любой частоты u^0_ν может быть найдено по формуле:

$$u^0_\nu = \frac{u^0_{1500}\,\nu}{1500}.$$

и кривые типичны для приведенных условий, так как они являются обоб-
многочисленных экспериментальных данных.
я озонаторов, имеющих один стеклянный, толщиной в 1 *мм*, и один метал-
электрод, значение удельной поверхностной мощности должно быть увели-
мерно в два раза.

Следует отметить, что удельная поверхностная мощность, равно как и общая мощн
озонатора, растет по мере повышения напряжения, приложенного к озонат
что приводит к увеличению выхода озона. Однако работа на повышенных напр
ниях опасна вследствие возможности возникновения электрического пробоя ст
электродов. Снижение напряжения до некоторой величины (критическое напр
ние) приводит к неустойчивому горению разряда, при этом не весь разрядный пр
жуток заполняется разрядом, и выход озона значительно снижается. Поэтому мо
рекомендовать в качестве рабочего напряжения 8—9 kV, при котором нет опасн
возникновения пробоя стекла, а разряд горит устойчиво при любой частоте т

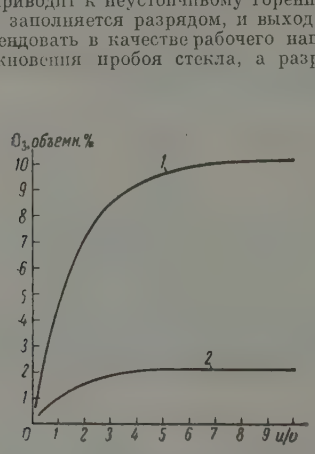


Рис. 1. Зависимость концентрации озона от u/v.

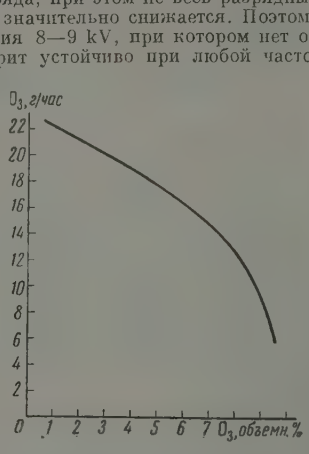


Рис. 2. Зависимость производительности озонатора от концентрации озона

Таким образом расчет озонатора необходимой мощности при рассмотренных
виях сводится к определению площади разрядной зоны. Площадь разрядной
озонатора будет равна отношению мощности озонатора к удельной поверхн
мощности:

$$s = \frac{u}{u_v^0} \text{ см}^2.$$

С достаточной для принятого приближения точностью можно считать, чт
щадь разрядной зоны равна площади одного из электродов озонатора в цили
ской части разрядного промежутка. Дальше не трудно провести расчет длины р
ной зоны озонатора, исходя из полученной выше площади одного из электр
диаметра стеклянных трубок, имеющихся в наличии.

Проведем примерный расчет озонатора. Положим, что требуется озонато
изводительностью в 20 *г* озона в час с концентрацией его 2 объемн.%, причем
ние озона будет производиться из сухого кислорода. В наличии имеется по
электрического тока с частотой 1000 *гц*.

По графику (рис. 1, кривая *1*) находим, что концентрация озона в 2% дос
ся при $u/v = 0{,}4$. Тогда расход газа при заданной производительности буде

$$v = \frac{24{,}06 \cdot g \cdot 100}{48 \cdot 2} = 500 \text{ л/час}$$

Следовательно, мощность, потребляемая озонатором должна быть рав

$$u = 0{,}4 \cdot 500 = 200 \text{ вт}.$$

Затем рассчитываем удельную поверхностную мощность озонатора для
ных выше параметров (напряжение 8 kV, величина разрядного промежутк
толщина стенок стекла 1 *мм*), соответствующую частоте 1000 *гц*:

$$u_{1000}^0 = \frac{0{,}45 \cdot 1000}{1500} = 0{,}3 \text{ W/см}^2.$$

В таком случае площадь разрядной зоны будет равна

$$s = \frac{200}{0{,}3} \approx 667 \text{ см}^2.$$

Положим, что в нашем распоряжении имеется стеклянная трубка с внешним аметром 30 *мм* для изготовления внутреннего электрода. Тогда длина разрядной ны будет составлять

$$l = \frac{667}{\pi D} \approx 71 \text{ см}.$$

Таким образом определены все размеры, необходимые для изготовления озона- а заданной производительности и концентрации озона.

При конструировании озонатора следует учесть, что изготовление слишком длин- к озонаторов, равно как и озонаторов больших диаметров, затруднительно. Поэто- , если это необходимо для достижения рассчитанной мощности, можно предусмотреть отовление нескольких озонаторов, соединив их в батарею последовательно по току а.

Укажем также, что производительность озонатора зависит от концентрации озо- причем, чем меньше концентрация озона, тем больше производительность озона- а. На рис. 2 приведен график зависимости производительности рассчитанного на- озонатора от концентрации получающегося озона. Следует отметить, что при по- нном u/v производительность пропорциональна мощности озонатора или расхо- газа.

Питание озонатора можно производить электрическим током промышленной о повышенной частоты. Увеличение частоты тока при постоянном напряжении на имах озонатора, как указывалось выше, приводит к увеличению мощности потреб- мой озонатором, а это, в свою очередь,— к увеличению производительности (или ньшению размеров озонатора). Поэтому более рационально питать озонатор тока- повышенной частоты. Для этой цели могут быть использованы как машинные, так зличного рода ламповые генераторы (ЗГ-2А, ЗГ-10, ЗГ-11 и другие) с усилителями ходимой мощности (в частности, У-300, У-500, У-600, ТУ-5).

Для повышения напряжения (до 8—9 kV) можно использовать трансформаторы НОМ-10, ОМ-0,5/10, ОС-5/10 или другие достаточной мощности. При подборе телей и трансформаторов следует иметь в виду, что их мощность должна в 2—3 превышать активную мощность озонатора, так как коэффициент мощности озо- ра равен 0,3—0,5. Несмотря на то что упомянутые трансформаторы рассчитаны астоту тока 50 *гц*, они могут быть использованы вплоть до частот 2—3 *кгц*.

Регулировка напряжения на озонаторе может производиться как изменением яжения на входе усилителя (в случае применения ламповых усилителей), так и помощи лабораторного автотрансформатора (ЛАТР-1, ЛАТР-2), включенного д повышающим трансформатором. Повышение напряжения на озонаторе следует зводить плавно во избежание пробоя электродов.

Контроль за электрическим режимом работы озонатора может производиться по напряжению, с использованием киловольтметров любого типа, пригодных используемых частот тока (С-96, ВКС-7б с емкостным делителем напряжения -1, ДНЕ-2), так и по току, который следует измерять миллиамперметрами с ку- сными выпрямителями (Ц-312, Ц-41 и др.). Для ориентировочного подсчета силы текущего через озонатор, укажем, что при рассмотренных выше условиях плот- тока с 1 $см^2$ поверхности разрядной зоны будет составлять примерно 0,1 $mA/см^2$. как и мощность, прямо пропорциональна частоте.

Схема установки для синтеза озона и конструкция озонатора подробно описана ранее [2, 4].

осковский государственный
верситет им М. В. Ломоносова

Поступила
30.IX 1959

ЛИТЕРАТУРА

. Г. Фастовский, А. Е. Ровинский, Ж. прикл. химии **29**, 1309, 956; А. С. Куппербергъ, В. В. Болотный, Заводск. лаборатория. 4, 1145, 1959.
. П. Вендилло, Ю. М. Емельянов, Ю. В. Филиппов, Заводск. аборатория, **25**, 11, 1959.
. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, **31**, 1628, 1957; 32, 817, 1958; **33**, 1042, 1959; Ю. В. Филиппов, В. П. Вендилло, Ж. из. химии, **33**, 2358, 1959.
В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии **31**, 896, 1957.

DESIGNING OF LABORATORY OZONIZERS

V. P. Vendillo, Yu. M. Emelyanov* and *Yu. V. Filippov *(Moscow)*

Summary

method has been presented for designing ozonizers of required capacity and prede- ned concentration of the ozone produced.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

РАСЧЕТ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СУММЫ СОСТОЯНИЙ ДЛЯ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТИ

А. М. Евсеев

Для сложных молекул, обладающих вращательными степенями свободы, ме самосогласованного поля [1] дает возможность учесть несимметричность сплов поля молекулы при допущении изотропности действующего на нее поля других мо кул. Это обстоятельство упрощает расчет статистической суммы состояний.

При расчете следует учесть, что вращение молекул в жидкости не свободно заторможенное, подобное внутримолекулярному вращению, согласно гипотезе, сказанной в работе [2].

Для нахождения энергетического спектра вращения молекулы необходимо шить уравнение Шредингера в общем виде:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2}\{E - V\}\psi = 0,$$

задаваясь определенной формулой для потенциальной энергии V. Учитывая г тезу о заторможенном вращении молекул в жидкости, мы можем выделить ч молекул, для которых волновое уравнение примет вид:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2}E = 0,$$

при условии $E > V$. Очевидно, эта часть молекул будет свободно вращаться.

Для другой части молекул потенциальная энергия может быть выражена дующим образом:

$$V = \frac{1}{2}f\varphi^2,$$

где φ — угол поворота молекулы. Эти молекулы будут совершать крутильные бания или либрации. Очевидно, частота колебаний:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{I}}$$

или

$$\nu = \frac{\sigma}{2\pi}\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{2I}}, \quad \varepsilon_0 = V_{\text{макс}}.$$

Доля молекул, обладающих свободным вращением, равна [2]:

$$\eta = e^{-\varepsilon_0/kT};$$

Доля молекул, совершающих крутильные колебания:

$$1 - \eta = 1 - e^{-\varepsilon_0/kT}.$$

Мы можем разделить энергию системы взаимодействующих молекул на с щие части:

1) энергия поступательного движения всех молекул $\sum_1^N p_i^2/2m_i$;

2) потенциальная энергия взаимодействия всех молекул, рассчитанная м самосогласованного поля $U = \Sigma u_i$;

3) энергия вращения N_1 молекул $N_1 = Ne^{-\varepsilon_0/kT}$ с энергетическим спектром от до ∞;

4) энергия крутильного колебания N_2 молекул $N_2 = N(1 - e^{-\varepsilon_0/kT})$ с энергиями колебания от нуля до ε_0.

Следовательно, гамильтониан системы N молекул может быть записан следующим образом:

$$H_j = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^{N} u_i + \sum_{i=1}^{N_1} \varepsilon_{i_{\text{вр}}} + \sum_{i=1}^{N_2} \varepsilon_{i_{\text{либр}}}.$$

Отсюда статистическая сумма равна

$$Z = \frac{1}{N!} Q_\tau Q_r \left\{ e^{-\varepsilon_0/kT} \sum_0^\infty e^{-\varepsilon_{\text{вр}}/kT} \right\}^{N_1} \left\{ \sum_0^{\varepsilon_0} e^{-\varepsilon_{\text{либр}}/kT} \right\}^{N_2},$$

$$\sum_0^\infty e^{-\varepsilon_{\text{вр}}/kT} = Q_r$$

$$\left\{ \sum_0^{\varepsilon_0} e^{-\varepsilon_{\text{либр}}/kT} \right\} = \frac{1 - e^{-\varepsilon_0/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \approx \frac{kT}{h\nu_0} (1 - \varepsilon^{-\varepsilon_0/kT}).$$

Поступила
4.11.1958

ЛИТЕРАТУРА

А. М. Евсеев, Ж. физ. химии, 31, 2414, 1957.
А. М. Евсеев и В. П. Лебедев, Ж. физ. химии, 52, 1068, 1953

СОДЕРЖАНИЕ

В. А. Киреев. Термодинамика химических равновесий в однотипных реакциях . . . . . .

Б. А. Поспелов. Анодное оксидирование магния в растворах щелочи . .

И. С. Шантарович и Б. В. Павлов. Термический крекинг метана

Н. М. Родигин, Е. П. Бабин и В. Г. Плюснин. Закономерности замещения атомов водорода в бензольном ядре алкильными группами. IX

Н. А. Славинская, В. Е. Казакевич, С. А. Каменецкая, В. М. Чередниченко и С. Я. Пшежецкий. Скорость горения озоно-кислородных смесей . . . . . .

А. В. Сторонкин и А. И. Русанов. Термодинамическая теория критических явлений в трехкомпонентных системах. III . . . . . .

Е. М. Рыжков и А. М. Сухотин. Электрохимическое исследование растворов HCl в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью. .

Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян. Кинетика и механизм окисления метана. II . . . . . .

И. Л. Розенфельд, Е. Н. Ланцева и Е. И. Калинина. Анодное окисление циркония . . . . . .

Н. Н. Севрюгова, О. В. Уваров и Н. М. Жаворонков. Коэффициенты разделения изотопов бора при равновесном испарении фтористого бора . . . . . .

Я. И. Турьян и Г. Ф. Серова. Полярографическое исследование кинетики образования роданистых комплексов никеля в водном растворе . .

В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич и А. А. Носонович. Поверхностная активность кислорода в жидких сплавах медь — кислород. . . .

Е. Ф. Иванова и Н. А. Измайлов. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. IX . . . . . .

Е. Н. Палеолог, Н. Д. Томашов и А. З. Федотова. Электрохимическое и коррозионное поведение полупроводников в растворах электролитов. II. . . . . .

Ан. Н. Несмеянов и Л. Н. Фирсова. Измерение давления насыщенного пара борного ангидрида. . . . . .

З. А. Иофа и Г. Н. Томашова. О совместном действии сульфидов и органических соединений на кислотную коррозию и хрупкость железа

В. С. Богданов. Исследование аэрозолей, образующихся в радиационно-химических реакциях . . . . . .

В. С. Гречишкин. Исследование взаимодействий между атомами в хлоратах методом ядерного квадрупольного резонанса . . . . . .

С. С. Духин. Кинетика прилипания минеральных частиц к пузырькам при флотации. III . . . . . .

М. А. Лошкарев и В. И. Черненко. Тормозящее действие нафтолов на процесс разряда ионов свинца и величина активационного барьера . .

И. М. Колесников. О методе определения отношения констант скоростей в бимолекулярных необратимых последовательных реакциях . . . .

С. В. Карпачев и Э. М. Карасик. О теплоте плавления некоторых неорганических солей . . . . . .

В. А. Кузнецов, Л. С. Загайнова, Г. Н. Иванова и М. П. Клевцова. Исследование электрокапиллярных явлений на сплавах теллур-золото . . . . . .

Ю. М. Емельянов и Ю. В. Филиппов. Электрическая теория озонаторов. VII . . . . . .

А. Ф. Капустинский, Й. И. Стрелков, В. Е. Ганенко, А. В. Алапина, М. С. Стаханова, Н. М. Селиванова. Низкотемпературная теплоемкость, энтропия, теплота образования и свободная энергия образования щавелевокислого свинца . . . . . .

Д. А. Вяхирев, Н. П. Черняев и А. И. Брук. Влияние параметров опыта на хроматографическое разделение веществ в газовой или паровой фазах. III. . . . . .

В. Софьина и Н. Г. Павловская. Равновесные состояния в системах Ti — H и Zr — H при низких давлениях 1104
А. Синицына и Х. С. Багдасарьян. Ингибирующий эффект и строение ингибиторов. III 1110
И. Левин, М. Е. Простаков и В. П. Кочергин. Анодное пассивирование белой жести в растворах натриевой щелочи 1117
М. Колотыркин. К вопросу о поведении электродного потенциала при переходе электрода от пассивного к активному состоянию 1121

Методы и техника физико-химического исследования

Ю. Похил, В. М. Мальцев и Л. Н. Гальперин. Установка для определения температуры по высоте факела пламени пороха 1131
В. Иоффе. Измерение показателей преломления смесей летучих жидкостей на рефрактометрах Пульфриха 1133
И. Скляренко, И. В. Смирнов, Л. Б. Беляева и Е. А. Малышева. Простой прибор для создания давлений заданной величины до 200 атмосфер 1136
П. Гохштейн. Приставка к осциллографическому полярографу ГЕО-XII [1] для определения мгновенной разности потенциалов между исследуемым и вспомогательным электродами 1138
И. Чайкин и А. Е. Шилов. Способы подачи реагентов в струю газа низкого давления 1140
Ю. Воробьев, Н. М. Привалова и С. М. Скуратов. Калориметр для измерения энтальпий разложения твердых веществ 1142
И. Вендилло, Ю. М. Емельянов и Ю. В. Филиппов. Расчет лабораторных озонаторов 1145

Письма в редакцию

И. Евсеев. Расчет вращательной суммы состояний для молекул в жидкости 1148

CONTENTS

. Kireev. Chemical Equilibria Thermodynamics of Uni-Type Reactions. 945
. Pospelov. Anodic Oxidation of Magnesium in Solutions of Alkalis 957
Shantorovich and B. V. Pavlov. The Thermal Cracking of Methane. 960
. Rodigin, V. G. Plusnin and E. P. Babin. Correlations in the Substitution of Benzene Hydrogens by Alkyl Groups. IX 966
. Slavinskaya, V. E. Kazakevich, S. A. Kamenetskaya, V. M. Cherednichenko, S. Ya. Pshezhetskiĭ. The Burning Velocity of Ozone-Oxygen Mixtures 973
. Storonkin and A. I. Rusanov. Thermodynamic Theory of Critical Phenomena in Tricomponent Systems. III. 977
. Ryzhkov and A. M. Sukhotin. Electrochemical Investigation of HCl Solutions in Solvents of Low Dielectric Constants. I. 983
Karmilova, N. S. Enikolopyan, A. B. Nalbandyan. Kinetics and Mechanism of Methane Oxidation. II 990
Rosenfel'd, E. N. Lantseva, E. I. Kalinina. Anodic Oxidation of Zirconium 995
Sevryugova, O. V. Uvarov and N. M. Zhavoronkov. Separation Factors of Boron Isotopes in the Equilibrium Vaporization of BF_3 1004
I. Turyan and G. F. Serova. Polarographic Investigation of the Kinetics of Formation of Thiocyanate Complexes of Nickel in Aqueous Solutions. 1009
. Eremenko, Yu. V. Naidich, A. A. Nosonovich. The Surface Activity of Oxygen in Liquid Copper-Oxygen Alloys 1018
Ivanova and N. A. Izmailov. Thermodynamic Properties of Electrolytes in Non-Aqueous Solutions. IX. 1021
Paleolog, N. D. Tomashov, A. Z. Fedotova. Electrochemical and Corrosion Behavior of Semiconductors in Electrolyte Solutions. II 1027

An. N. Nesmeyanov, L. P. Firsova. Measurement of the Saturated Vapor Pressure of Boric Anhydride. . . . . .
Z. A. Iofa and G. N. Tomashova. The Joint Action of Sulfides and Organic Compounds on the Acid Corrosion and Brittleness of Iron . . . .
B. S. Bogdanov. Investigations of Aerosols during Radiochemical Reactions
V. S. Grechishkin. Investigation of Atomic Interaction in Chlorates by the Nuclear Quadrupole Resonance Method . . . . . .
S. S. Dukhin. Kinetics of the Attachment of Mineral Particles to Air Bubbles in Flotation. . . . . .
M. A. Loshkarev, V. I. Chernenko. The Inhibiting Action of Naphthols on the Lead Ion Discharge Process and the Magnitude of the Activation Barrier. . . . . .
I. M. Kolesnikov. Method for the Determination of the Rate Constant Ratios of Irreversible Consecutive Bimolecular Reactions . . . . . .
S. V. Karpachev, E. M. Karasik. On the Latent Heat of Fusion of Some Inorganic Salts . . . . . .
V. A. Kuznetsov, L. S. Zagainova, G. P. Ivanova, M. P. Klevtsova. An Investigation of Electrocapillary Phenomena in Tellurium-Gold Alloys. . . . . .
Yu. M. Emelyanov, Yu. V. Filippov. Electrical Theory of Ozonizers. . . . . .
A. F. Kapustinskiĭ, I. I. Strelkov, V. E. Ganenko, A. V. Alapina, M. S. Stakhanova, N. M. Selivanova. The Low Temperature Heat Capacity, Entropy, Heat of Formation and Free Energy of Formation of Lead Oxalate. . . . . .
D. A. Vyakhirev, N. P. Chernyaev and A. I. Bruk. The Effect of the Experimental Parameters on the Chromatographic Separation of Substances in the Gaseous and Vapor Phases. . . . . .
V. V. Sof'ina and N. G. Pavlovskaya. Equilibrium of Ti — H and Zr — H Systems at Low Pressures. . . . . .
Z. A. Sinytsina, Kh. S. Bagdasaryan. The Inhibiting Effect and the Structure of Inhibitors. III. . . . . .
A. I. Levin, M. E. Postakov, V. P. Kochergin. Anodic Passivation of Tin Plate in Sodium Hydroxide Solutions. . . . . .
Ya. M. Kolotyrkin. The Behavior of the Electrode Potential in the Transition of the Electrode from the Active to the Passive States . . . . . .

Experimental Apparatus and Methods

P. F. Pokhil, V. M. Mal'tsev, L. N. Gal'perin. An Arrangement for Temperature Determinations by the Height of the Tongue of a Gunpowder Flame. . . . . .
B. V. Ioffe. Determination of the Index of Refraction of Volatile Liquid Mixtures by Means of the Pulfrich Refractometer . . . . . .
S. I. Sklyarenko, I. V. Smirnov, L. B. Belyaeva, E. A. Malyshev a. Apparatus for Establishing Pressures of Predetermined Values up to 200 Atmospheres. . . . . .
Ya. P. Gokhshtein. Adaption to the Oscillographic Polarograph GEOKHI for Determining the Instantaneous Potential Difference between Test and Reference Electrodes . . . . . .
A. M. Chaikin and A. E. Shilov. Methods of Feeding Reagents into a Low Pressure Gas Stream. . . . . .
A. F. Vorob'ev, N. M. Privalova, S. M. Skuratov. Calorimeter for Measuring the Enthalpy of Decomposition of Solids. . . . . .
V. P. Vendillo, Yu. M. Emelyanov, Yu. V. Fillipov. Designing of Ozonizers. . . . . .

Letters to the Editor

A. M. Evseev. Calculation of the Summation of Rotation States of Molecules in a Liquid. . . . . .

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

-06635 Подписано к печати 26/V 1960 г. Печ. л. 17,81 Уч.-изд. л. 19,6
ормат бумаги 70×108¹/₁₆ Бум. л. 6¹/₂+ 1 вкл. Зак. 325 Тираж 3525 экз.

я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.